

**Thermische [1,5]-H-Verschiebungen
in
konjugierten Carbonylverbindungen**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Paul Radimerski

aus Zürich

Basel 1973

**Thermische [1,5]-H-Verschiebungen
in
konjugierten Carbonylverbindungen**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Paul Radimerski

aus Zürich

Basel 1973

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der

Herren Dozenten

PD Dr. P. Schiess

Prof. Dr. Ch. Tamm



Basel, 13. Februar 1973

Prof. Dr. M. Eichler
Dekan

Die vorliegende Dissertation wurde in den Laboratorien des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn PD Dr. P.W. Schiess ausgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Dr. Schiess, danke ich an dieser Stelle herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft und die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit.

Der "Stipendienstiftung für Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie" und dem "Schweizerischen Nationalfonds" danke ich für die Unterstützung dieses Projekts.

für
Slavica
und
Thomas

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Die sigmatrope [1,5]-Wasserstoffver- schiebung	1
1.2. [1,5]-H-Verschiebungen in Kumulenen	2
1.3. Problemstellung	11
2. Eigene Ergebnisse	13
2.1. Pyrolyse von 3,4-Epoxycyclopenten	13
2.2. Sorbinaldehyd (2,4-Hexadienal)	25
2.3. 3-Methyl-2,4-pentadienal	29
2.4. 4-Methyl-2,4-pentadienal	32
2.5. 2-Methyl-2,4-pentadienal	33
2.6. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	34
2.7. Präparative Anwendung der Säurechlorid- pyrolyse	36
3. Diskussion der Ergebnisse	39
3.1. Das Aldehyd-Keten-Gleichgewicht	39
3.2. Die Stereoisomerisierung der Propenyl- ketene	43
4. Experimenteller Teil	47
4.1. Allgemeines	47
4.2. Darstellung der Ausgangsprodukte	48
4.3. Pyrolyseversuche	52
5. Anhang	62
5.1. Berechnung von ΔG_f^0	62
5.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie für Radikalreaktionen	
6. Zusammenfassung	67
7. Literaturverzeichnis	70
8. Curriculum Vitae	74

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Die sigmatrope [1,5]-Wasserstoffverschiebung

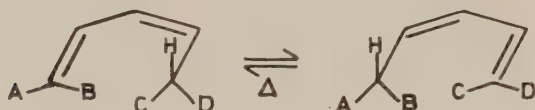
Die unkatalysierte, intramolekulare Wanderung einer von einem konjugierten π -Elektronensystem flankierten σ -Bindung wird als sigmatrope Reaktion bezeichnet [1]. Die Reaktion ist von der Ordnung [1,j], wenn die σ -Bindung in eine Position wandert, die um j-1 Atome vom Ausgangspunkt entfernt ist. [1,j]-Wasserstoffverschiebungen, bei welchen die wandernde Bindung eine C-H-Bindung ist, sind durch zahlreiche Beispiele belegt [2].

Die Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbital-symmetrie auf die Analyse sigmatroper Reaktionen ergibt, dass eine thermisch induzierte [1,5]-H-Verschiebung suprafacial verlaufen muss. Dies bedeutet, dass die Lösung der ursprünglichen und die Bildung der neuen C-H-Bindung auf derselben Seite des konjugiert ungesättigten Systems erfolgt. Für die lichtinduzierte [1,5]-H-Wanderung andererseits ist ein antarafacialer Reaktionsverlauf zu erwarten. In diesem Falle finden Lösung der alten und Bildung der neuen C-H-Bindung auf verschiedener Seite des Pentadiengerüsts statt (Figur 1). Eine direkte Bestätigung für den suprafacialen Charakter der thermisch induzierten [1,5]-H-Verschiebung in offenkettigen 1,3-Dienen ist durch die eleganten Untersuchungen von Koenig und Roth [3] erbracht worden.

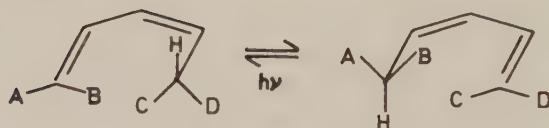
Figur 1:

Supra- und antarafaciale sigmatrope
[1,5]-Wanderung eines Wasserstoffatoms

suprafacial



antarafacial



1.2. [1,5]-H-Verschiebungen in Kumulenen

Vor einiger Zeit ist in unserer Arbeitsgruppe beobachtet worden [4], dass bestimmte konjugiert ungesättigte Ketene ausserordentlich leicht eine intramolekulare [1,5]-Wasserstoffverschiebung eingehen können. So liefert die Verbindung 1 bereits bei Zimmertemperatur in quantitativer Reaktion den 2,4-Pentadienaldehyd 2, aus welchem sie durch Bestrahlen bei tiefer Temperatur entstanden ist.



Für diese Umlagerung wurde die freie Aktivierungsenergie, $\Delta G^\ddagger$, zu 22,5 kcal/Mol bestimmt ¹⁾. Dieser Wert liegt um 10 - 15 kcal/Mol niedriger als die $\Delta G^\ddagger$ -Werte für [1,5]-H-Verschiebungen in vergleichbaren offenkettigen Systemen, in welchen ein H-Atom an ein trigonales, sp^2 -hybridisiertes C-Atom wandert [5]. So wurde beispielsweise für die Umlagerung von 1,3-Hexadien 3 zu 2,4-Hexadien 4 eine freie Aktivierungsenergie von 34,0 kcal/Mol gefunden [6].

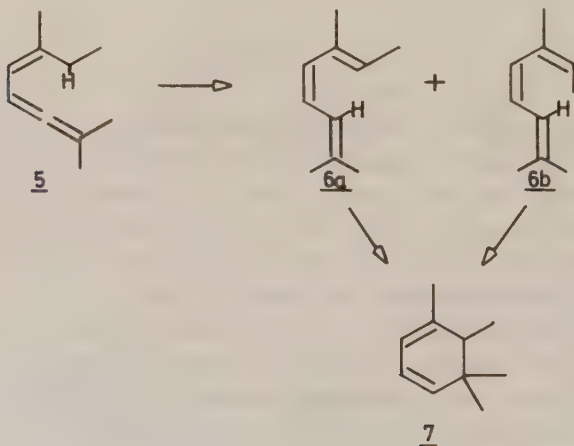


Die Reaktion 1 → 2 verläuft demnach bei 25° etwa 10^8 mal rascher als die Umlagerung 3 → 4. Sicherlich leistet die bei der Bildung von 2 aus 1 sich ausbildende Konjugation der π -Bindungen mit dem Phenylrest einen Beitrag zur Stabilisierung des Uebergangszustandes und damit zur erwähnten Beschleunigung der Reaktion. Die treibende Kraft für die grosse Reaktivität von 1 wurde jedoch in erster Linie darin gesehen [4], dass bei der beobachteten Umlagerung eine thermodynamisch ungünstige Heterokumulengruppierung in ein stabileres konjugiert ungesättigtes System übergeht.

-
- 1) Es ist bei der Diskussion verschiedener Reaktionen vom gleichen Typus sinnvoller, die Werte der freien Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$, welche direkte Messwerte sind, miteinander zu vergleichen als die Werte von $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta H^\ddagger$, welche abgeleitete Grössen darstellen.

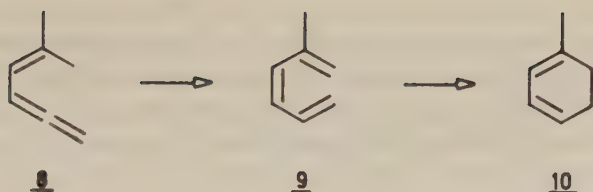
Diese Ueberlegung scheint durch einen Vergleich der Geschwindigkeiten von sigmatropen [1,5]-H-Verschiebungen in formal ähnlichen Systemen gestützt zu werden, wie sich aus den im Folgenden kurz diskutierten Beispielen ergibt.

Während [1,5]-H-Verschiebungen in konjugierten Dienen in der Regel erst bei 180 - 200° auftreten, zeigt es sich, dass α,β -konjugierte Kumulene viel leichter eine derartige Reaktion eingehen. So berichtet Crowley [7], dass aus 2,6-Dimethylocta-2,3,5-trien 5 bereits beim Erwärmen auf 115° ein Gemisch der stereoisomeren 2,6-Dimethylocta-2,4,6-triene 6 entsteht.



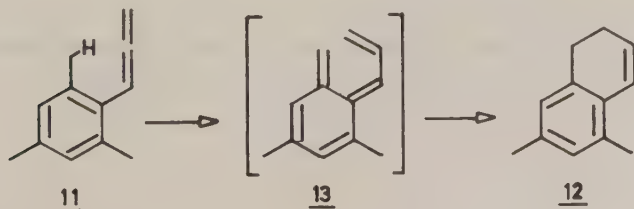
Bei 270° wird als Hauptprodukt 1,5,5,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien 7 isoliert, welches als Cyclisierungsprodukt der Triene angesehen werden kann.

Eine ähnliche Reaktionssequenz findet Skattebøl [8] bei der Gasphasenpyrolyse von 5-Methyl-1,2,4-hexatrien 8.

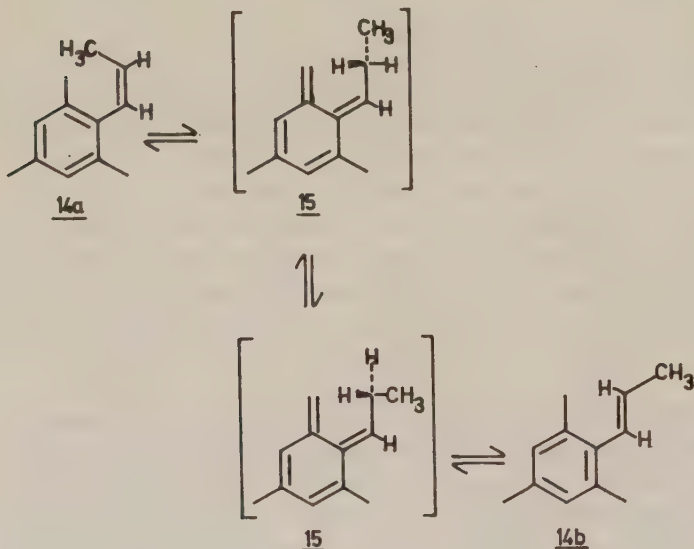


Aus 8 entsteht bereits bei 100° das 2-Methylhexatrien 9, welches sich bei höherer Temperatur zum Cyclohexadien 10 cyclisiert. Für die Bildung von 9 aus dem Allen 8, welche unter [1,5]-Verschiebung eines H-Atoms an das mittlere C-Atom der Kumulengruppierung erfolgt, wurde die freie Aktivierungsenergie zu 28,3 kcal/Mol bestimmt. Dieser Betrag liegt um mehr als 5 kcal/Mol tiefer als der Wert, der für Umlagerungen vom Typus 3 $\rightarrow$ 4 gefunden wird, bei welchen ein H-Atom an ein sp^2 -hybridisiertes Zentrum wandert [5].

H. Schmid und Mitarbeiter [9] haben eine grosse Anzahl thermisch induzierter Isomerisierungsreaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe untersucht, bei welchen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt intramolekulare [1,5]-H-Verschiebungen beteiligt sind. Beispielsweise erleidet Mesityllallen 11 bei 170° Umlagerung zu 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin 12 [9a]. Es wird angenommen, dass hierbei das o-Xylylen 13 als Zwischenprodukt auftritt. Die Bildung von 13 lässt sich erklären unter Annahme einer [1,5]-H-Verschiebung an das sp -Zentrum der Allengruppe in 11.



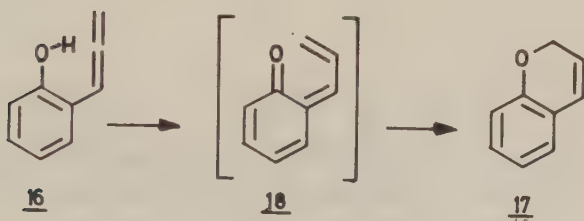
Von der gleichen Arbeitsgruppe ist die Einstellung des Gleichgewichts zwischen cis- und trans-Propenylmesitylen 14a $\rightleftharpoons$ 14b untersucht worden [9b]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser erst bei 300° erfolgenden Reaktion dürfte die Bildung des o-Xylylens 15 unter [1,5]-Wasserstoffverschiebung aus 14a darstellen. Bezeichnender-



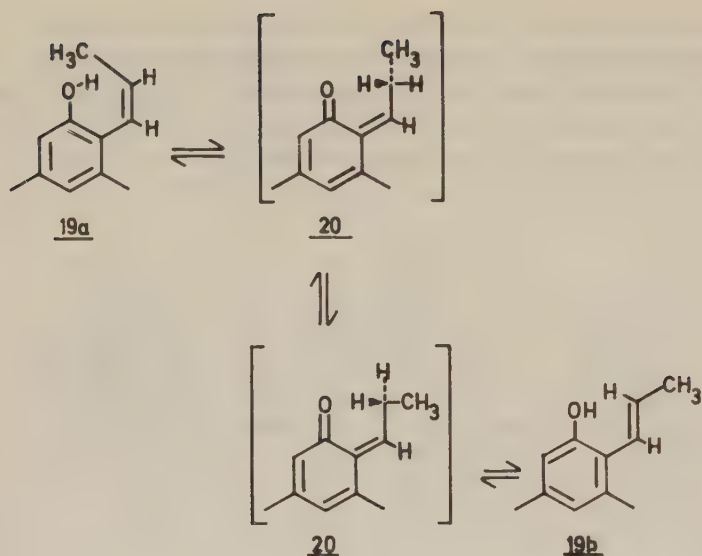
weise läuft auch hier die [1,5]-Verschiebung eines H-Atoms an ein sp-hybridisiertes C-Atom in 11 leichter ab als die Verschiebung an ein sp²-Atom in der Verbindung 14, welche sich von 11 nur durch Ersatz einer Allenyl- durch eine Propenylgruppe unterscheidet.

Die bereits bei 60° erfolgende Umlagerung von o-Allenylphenol 16 in 3-Chromen 17 ist auch von der Arbeitsgruppe von Schmid [9b] untersucht worden. Auch in diesem Falle

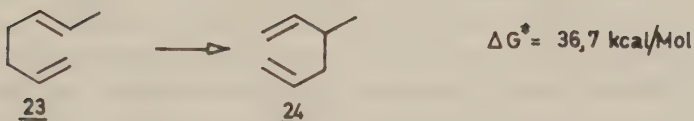
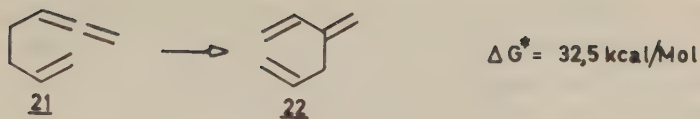
ist anzunehmen, dass im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine [1,5]-H-Verschiebung auftritt. Als Zwischenprodukt wird das Cyclohexadienon 18 angesehen, welches sich aus 16 unter Verschiebung des Hydroxy-H-Atoms an das sp²-Zentrum der Seitenkette bildet.



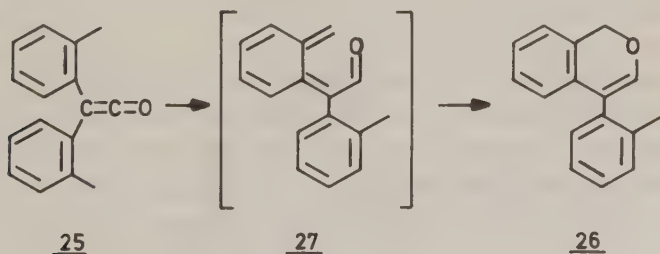
Es wird angenommen, dass die bei 150° ablaufende unkatalysierte cis,trans-Isomerisierung der Seitenkette in ortho-Propenylphenol 19 über das durch [1,5]-Verschiebung entstehende Cyclohexadienon 20 verläuft [9c]. Erwartungsgemäss erfolgt die Wanderung des Wasserstoffs von der phenolischen OH-Gruppe an ein sp²-hybridisiertes Zentrum in 16 unter milderer Bedingungen als die Verschiebung an ein sp²-Zentrum in der Verbindung 19, welche sich von 16 nur in der Natur der Seitenkette unterscheidet.



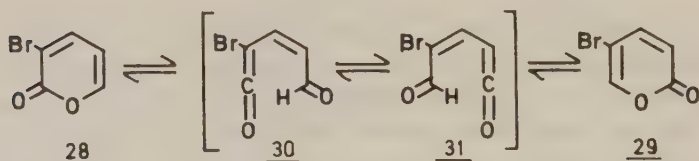
An dieser Stelle sei erwähnt, dass die erhöhte Reaktivität von Verbindungen, welche eine Allengruppierung enthalten, gegenüber vergleichbaren olefinischen Systemen auch bei anderen pericyclischen Reaktionen beobachtet wird. So liegt der von Frey und Lister [10] bestimmte Wert für die freie Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung von 1,2,6-Heptatrien 21 zu 3-Methylen-1,5-hexatrien 22 um ungefähr 4 kcal/Mol tiefer als der für die Umlagerung von 2,6-Heptadien 23 zu 3-Methyl-1,5-hexadien 24 gefundene Wert [11].



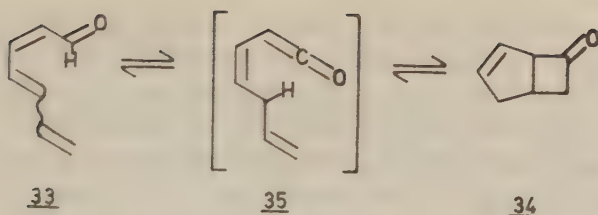
In neuerer Zeit sind einige Beispiele von Reaktionen bekannt worden, bei welchen H-Atome durch thermische Aktivierung an das sp-hybridisierte C-Atom einer Ketengruppe, also an eine Heterokumulenfunktion, verschoben werden. So berichtete Schmid [9d] kürzlich, dass sich aus dem Diarylketen 25 beim Erwärmen auf 250° das α-Benzpyran 26 bildet. Diese Isomerisierung wird ähnlich interpretiert wie die Reaktion von Mesitylallen 11 zum Dihydronaphtalin 12 (Seite 5). Das als Zwischenprodukt angenommene o-Xylylen 27 muss durch eine [1,5]-Wanderung eines H-Atoms an das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom der Ketengruppierung entstanden sein.



Bei der Pyrolyse von 3-Bromo-2-pyron 28 in der Gasphase bei 530° isoliert Pirkle [12] ein Gemisch, welches neben 28 das isomere 5-Bromo-2-pyron 29 enthält. Die Pyrolyse von 29 unter den gleichen Bedingungen führt zu einem Produktgemisch angenähert gleicher Zusammensetzung, was den Gleichgewichtscharakter der Reaktion verdeutlicht. Diese Isomerisierung lässt sich erklären unter Annahme einer Ringöffnung der α -Pyrone zu den Keten-Aldehyden 30 und 31, welche durch reversible [1,5]-Verschiebung der Aldehyd-H-Atome an die Ketengruppe ineinander übergehen können.



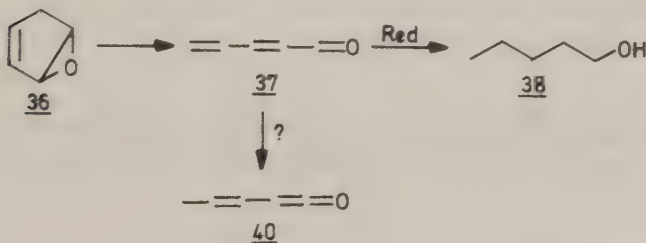
Kürzlich ist in unserer Arbeitsgruppe die Gasphasenpyrolyse von 1,2-Epoxycyclohepta-3,5-dien 32 untersucht worden [13]. Bei 270° und 0,1 sec. Kontaktzeit tritt hierbei als Primärprodukt cis,trans-Heptatrienal 33 auf, welcher bei 320° zum Teil in Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on 34 übergeht. Die Bildung dieses Ketons aus 33 ist ein reversibler Vorgang, denn bei höherer Temperatur entstehen aus 34 fast ausschliesslich Dihydrobenzaldehyde, welche sich von 33 ableiten. Als unmittelbarer Vorläufer des Bicyclheptenons 34 ist das ungesättigte Keten 35 anzusehen, das leicht eine intramolekulare Cycloaddition zu 34 eingehen dürfte [14].



Die Sequenz 33-35-34 zwingt uns zum unerwarteten Schluss, dass nicht nur die Isomerisierung eines Vinylketens zum konjugiert ungesättigten Aldehyd, sondern auch die umgekehrte Reaktion, d.h. die Bildung eines ungesättigten Ketens aus einem valenzisomeren Aldehyd möglich ist.

1.3. Problematik

Vor einiger Zeit ist in unserer Arbeitsgruppe [15] gezeigt worden, dass die Gasphasenpyrolyse von 3,4-Epoxycyclopenten 36 bei 400° cis-2,4-Pentadienal 37a und bei 500° das trans-Isomere 37b liefert. Allerdings konnten die Aldehyde nicht direkt isoliert werden. Sie liessen sich nur in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachweisen, welche durch Einleiten der gasförmigen Pyrolyseprodukte in eine phosphorsaure Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu 8 resp. 10 % erhalten wurden.



Beim Abfangen der Produkte in einer Lösung von Natriumborhydrid in Methanol konnte nach Hydrierung des Rohprodukts über PtO_2 ein Öl isoliert werden, das mehrheitlich aus n-Pentanol 38 bestand. Auf eingesetztes Epoxid 36 berechnet betrug die Ausbeute aber auch in diesem Falle nur 12 % der Theorie.

Da 2,4,6-Heptatrienal 33, wie oben erwähnt, bei der Pyrolyse unter [1,5]-Verschiebung des Formyl-H-Atoms reagiert, lag die Vermutung nahe, dass die niedrige Ausbeute an Pentadienal 37 bei der Pyrolyse des Epoxids 36 auf eine ähnliche Reaktionsweise von 37 zurückzuführen sein könnte. Aus dem Aldehyd 37 würde Propenylketen 40 entstehen, welches beim Isolierungsversuch polymerisieren könnte. Die Thermolyse von Epoxycyclopenten 36 wurde daher in der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf eine mögliche Kettenbildung einer neuen Ueberprüfung unterzogen.

2. Eigene Ergebnisse

2.1. Pyrolyse von 3,4-Epoxycyclopenten

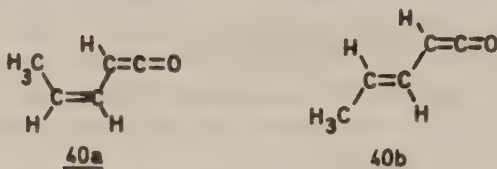
Zur Pyrolyse wird Epoxycyclopenten 36 bei 0,5 Torr durch ein mit Quarzsplitter gefülltes und auf 300 - 600° geheiztes Quarzrohr destilliert.

Werden die bei 600° aus dem Pyrolyserohr austretenden, gasförmigen Produkte bei -78° in Methanol aufgefangen, so lässt sich nach Zugabe von Wasser durch Extraktion mit Pentan ein farbloses Öl gewinnen. Daraus kann die Hauptkomponente gaschromatographisch abgetrennt werden. Diese besitzt die Summenformel $C_6H_{10}O_2$. Sie muss daher aus dem Epoxid durch Addition von einem Mol Methanol hervorgegangen sein. Nach dem IR-Spektrum enthält das Produkt eine Estergruppierung (Banden bei 1735 und 1160 cm^{-1}). Aus dem NMR-Spektrum ist auf die Anwesenheit zweier Vinylprotonen (Multipllett bei 5,1 - 5,7 ppm) zu schliessen. Daneben sind zwei komplexe Signalgruppen bei 1,3 - 1,5 ppm (3 H-Atome) und bei 2,8 - 2,9 ppm (2 H-Atome) zu erkennen. Gaschromatographische Analyse auf einer Kapillarkolonne zeigt, dass das Produkt aus zwei Komponenten sehr ähnlicher Retentionszeit besteht. Die Reduktion über Platin liefert ausschliesslich Valeriansäuremethylester.

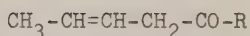
Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass ein Gemisch aus cis- und trans-3-Pentensäuremethylester 39 vorliegt. Dies wird durch spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material [16] bestätigt.

Die Bildung der stereoisomeren Methylester im voranstehend beschriebenen Versuch zeigt, dass bei der Pyrolyse von 36

cis- und trans-Propenylketen 40a und 40b als Hauptprodukte auftreten.



Erwartungsgemäss bildet sich beim Einleiten des Pyrolysats in eine ätherische Anilinlösung ein Gemisch der stereoisomeren Anilide 41, welches einen scharfen Schmelzpunkt von 64 - 65° zeigt. Beim Auffangen in Diäthylamin entstehen die isomeren Amide 42 (Sdp. 117 - 119°/14 Torr) und beim Einleiten in Aethanol die entsprechenden Aethylester 43 (Sdp. 90 - 92°/55 Torr) [16].



cis und trans

39: R = OCH₃

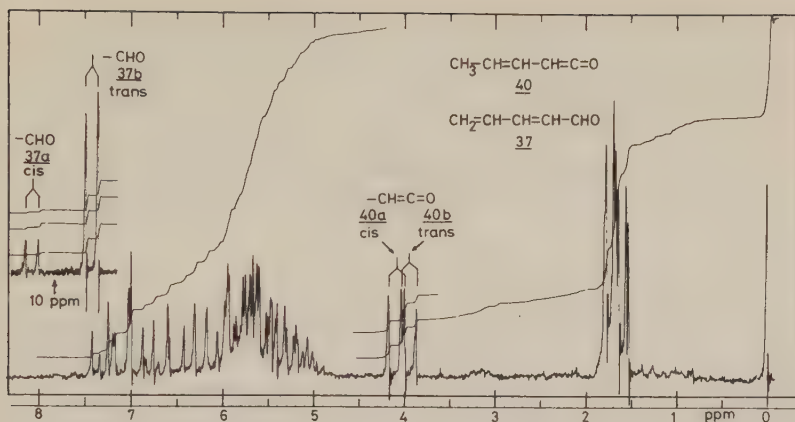
41: R = NHC₆H₅

42: R = NHC₂H₅

43: R = OC₂H₅

Die Anwesenheit der Propenylketene 40 im Pyrolysat lässt sich bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachweisen. So zeigt die gelbgrüne Lösung der bei -80° in CS₂ aufgefangenen Produkte im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 2118 cm⁻¹, welche beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur allmählich verschwindet ¹⁾.

- 1) Für α,β-ungesättigte Ketene werden in der Literatur [17] IR-Banden zwischen 2100 und 2130 cm⁻¹ erwähnt.



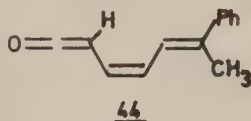
Figur 2:

NMR-Spektrum der bei 500° gebildeten Pyrolyseprodukte von Epoxycyclopenten 36 (Aufnahme in CS₂ bei -60°).

Im NMR-Spektrum des Pyrolysats (Figur 2) lassen sich die Methylgruppen der beiden Ketene 40a und 40b erkennen. Sie treten als teilweise überlagerte Dublette ($J = 5,5$ Hz) bei 1,60 und 1,73 ppm auf und sind durch Kopplung mit dem β -Vinyl-Wasserstoff zusätzlich aufgespalten ($J = 1 - 1,5$ Hz). Zwei scharfe Dublette bei 4,08 und 3,95 ppm können den Aldoketen-H-Atomen zugeordnet werden.

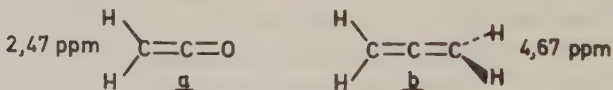
Wie weiter unten gezeigt wird, entsteht bei der Pyrolyse von 36 zwischen 300° und 400° bevorzugt das cis-Propenylketen 40a. Aus den NMR-Spektren der in diesem Temperaturintervall erhaltenen Produktgemische lässt sich erkennen, dass das Methylsignal bei 1,60 ppm sowie das Aldoketen-H-Signal bei 4,08 ppm dem cis-Isomeren zuzuschreiben sind.

Nach Chapman [18] erscheinen die Signale für Aldoketenwasserstoffatome in Alkylketenen um 3 ppm. Im $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ungesättigten Keten 44 zeigt das entsprechende H-Atom einen δ -Wert von 4,5 ppm [19].

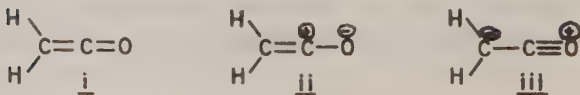


Es erscheint plausibel, dass im Fall von Propenylketen 40, in welchem nur eine Doppelbindung zur Ketengruppierung in Konjugation steht, das H-Atom an der Kumulengruppe eine chemische Verschiebung zeigt, die zwischen diesen Werten liegt.

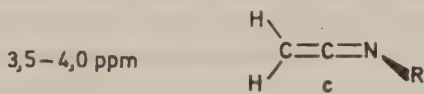
Wie sich aus einem Vergleich der homomorphen Verbindungen a und b ergibt, liegen die Signale für Aldoketen-H-Atome bei höherem Feld als die der entsprechenden Protonen in Allenen [20].



Diese Erscheinung lässt sich zum Teil auf den mesomeren Effekt des Sauerstoffatoms im Keten zurückführen [21]. So deutet die polare Grenzformel iii) an, dass das α -C-Atom eine erhöhte Elektronendichte aufweist, wodurch Protonen an diesem Kohlenstoff diamagnetisch abgeschirmt werden.



Der mesomere Effekt kann jedoch nicht allein für das gegenüber Allenen nach höherem Feld verschobene Signal der Keten-H-Atome verantwortlich sein, denn in Aldoketenimininen c erscheinen die Kumulen-H-Atome bei tieferem Feld als in Ketenen, obwohl aufgrund des stärkeren +M-Effekts des Stickstoffs eine stärkere diamagnetische Abschirmung zu erwarten wäre [22].



Wie von Rosenberg [23] für monosubstituierte Acetylene vom Typus $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{X}$ gezeigt wurde, leisten Substituenten X wie F, O oder $\text{C}=\text{C}-$ mit einer zur Dreifachbindung axialsymmetrischen p-Elektronenwolke einen Beitrag zur magnetischen Anisotropie der Acetylengruppe, welcher in einer diamagnetischen Verschiebung des Acetylen-H-Atoms zum Ausdruck kommt. Ein ähnlicher Effekt ist in Heterokumulenen, speziell in Ketenen, zu erwarten.

Ausser cis- und trans-Propenylketen sind im Pyrolysat von Epoxycyclopenten 36 cis- und trans-2,4-Pentadienal 37a und 37b enthalten. Dies war aufgrund der auf Seite 11 diskutierten Arbeit von Chia [15] zu erwarten. Es ergibt sich auch aus dem Auftreten zweiter Dublette ($J = 8 \text{ Hz}$) bei 9,50 und 10,25 ppm im NMR-Spektrum des Pyrolysegemisches (Figur 2) ¹⁾.

-
- 1) Die quantitative Auswertung des in Figur 2 wiedergegebenen NMR-Spektrums ergibt ein falsches Bild der Zusammensetzung des Pyrolyseproduktes (siehe Tabelle 1, Seite 20). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ketene beim Zubereiten der CS_2 -Aufnahmelösung zum Teil in polymerer Form ausfallen und durch Filtration vor Aufnahme des NMR-Spektrums abgetrennt werden.

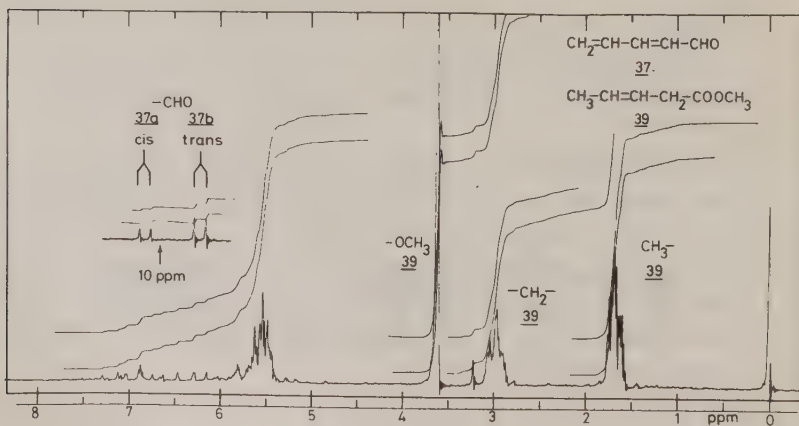
Von diesen Signalen entspricht dasjenige bei höherem Feld dem Aldehydproton des trans-Pentadienals, wie ein Vergleich mit einer authentischen Probe zeigt. Aufgrund der Resultate von Chia ist anzunehmen, dass das Signal bei 10,25 ppm vom Formyl-H-Atom des cis-Pentadienals stammt. Diese Zuordnung stützt sich überdies auf die Erfahrung, dass in α,β -ungesättigten Aldehyden die Formyl-H-Signale um 9,5 ppm erscheinen, wenn in β -Stellung zur Aldehydgruppe cis-ständig ein Wasserstoffatom sitzt, dass sie aber bei Anwesenheit einer cis-ständigen Alkyl- oder Vinylgruppe um 0,5 bis 0,7 ppm nach tieferem Feld verschoben werden [24].

Die komplexe Signalgruppe zwischen 5 und 8 ppm in Figur 2 entspricht den Vinyl-H-Atomen in den stereoisomeren Ketenen und Aldehyden.

Die genaue Zusammensetzung des Produktgemisches konnte durch Analyse des in Methanol aufgefangenen Pyrolysats ermittelt werden. Aus dem NMR-Spektrum desselben (Figur 3) lässt sich

Figur 3:

NMR-Spektrum der in Methanol aufgefangenen Pyrolyseprodukte von Epoxid 36 (Pyrolysetemperatur 600°)



der relative Anteil des cis-Pentadienals 37a, des trans-Pentadienals 37b, und der isomeren 3-Pentensäuremethylester 39a und 39b durch Integration der den einzelnen Komponenten eindeutig zuzuordnenden Signalgruppen bestimmen.

Die Gaschromatographie liess sich nur beschränkt für die Produktanalyse herbeiziehen, weil sich Epoxycyclopenten 36 und die Aldehyde 37 auf den zur Verfügung stehenden Kolonnen zersetzten. Hingegen konnte das aus dem NMR-Spektrum nicht bestimmbare cis,trans-Verhältnis der Pentensäuremethylester 39a/39b mit Hilfe einer Kapillarkolonie sauber ermittelt werden.

In der beschriebenen Weise wurde die Zusammensetzung des Produktgemisches in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur im Temperaturintervall zwischen 290° und 600° bestimmt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1:

Zusammensetzung der bei der Gasphasenpyrolyse (1 Torr/ 0,1 sec) aus <u>36</u> , <u>37b</u> und <u>45</u> entstehenden Produktgemische ^{a)}						
Edukt	Pyrolyse- Temp.(°C)	Epoxid <u>36</u>	Pentadienal		Propenylketen ^{b)}	
			cis <u>37a</u>	trans <u>37b</u>	cis <u>40a</u>	trans <u>40b</u>
Epoxid	290	99	1	-	-	-
<u>36</u>	320	91	3	-	5	1
	350	78	4	-	11	6
	405	25	7	1	44	21
	490	-	7	3	47	43
	565	-	6	11	43	40
	600	-	5	17	42	38
trans- Aldehyd	505	-	1	86	7	6
<u>37a</u>	600	-	4	22	40	36
trans-3- Pentenoyl chlorid	600	-	4	17	42	38
<u>45</u>						

a) in %, bestimmt aus dem NMR-Spektrum des in Methanol aufgefangenen Pyrolysats.

b) Das Verhältnis 40a/40b entspricht dem gaschromatographisch ermittelten cis/trans-Verhältnis des Pentensäuremethylesters 39.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Bildung des cis-Pentadienals 37a aus dem Epoxid 36 bei 290° einsetzt. Hierbei entsteht der Aldehyd aus dem bicyclischen Vorläufer ausschliesslich in der cis-Konfiguration. Bei 300° tritt Propenylketen im Pyrolysat auf. Auch von diesem bildet sich vorerst überwiegend das cis-Isomere 40a. Bei 490° liegt das cis,trans-Verhältnis der Ketene bei 1,1 : 1. Da sich dieses Verhältnis auch bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur nicht weiter ändert, kann angenommen werden, dass die beiden Stereoisomeren ab 490° miteinander im Gleichgewicht stehen.

Es fällt auf, dass die cis,trans-Isomerisierung der Aldehyde erst bei höherer Temperatur einsetzt als die der Ketene und erst bei 600° angenähert zu einem Gleichgewicht zwischen den beiden stereoisomeren Formen führt. Auf diesen Punkt wird auf Seite 43 noch eingegangen werden.

Beim Erhitzen in der Gasphase können Säurechloride unter HCl-Abspaltung in Ketene übergehen [25]. Die Pyrolyse von 3-Pentensäurechlorid 45 sollte daher zum Propenylketen 40 und daraus zu den Pentadienalen 37 führen.

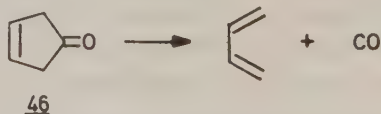
In der Tat liefert trans-3-Pentensäurechlorid bei 600° ein Produktgemisch angenähert gleicher Zusammensetzung wie der trans-Aldehyd 37b oder das Epoxid 36 (siehe Tabelle 1). Die Salzsäureabspaltung aus dem Säurechlorid muss bei 600° quantitativ erfolgt sein, denn nur so lässt sich die Zusammensetzung des dabei entstandenen Pyrolyсата erklären.

Es wurde versucht, die Vollständigkeit der Ketenebildung aus dem Säurechlorid durch Abfangen der Pyrolyseprodukte in Deuteromethanol nachzuweisen. Hierbei entsteht jedoch ein Estergemisch, welches in α -Stellung

nur zu 60 % deuteriert ist. (Umsatz des Epoxids 36 unter den gleichen Bedingungen liefert zu 94 % in α -Stellung deuteriertes Produkt). Wir müssen daher annehmen, dass die Ketene im kälteren Teil der Pyrolyseapparatur an der Quarzoberfläche teilweise mit der abgespaltenen HCl zu Säurechlorid rekombinieren, bevor sie in der Vorlage mit dem Methanol reagieren.

Bei der Thermolyse von sauerstoffhaltigen Verbindungen treten häufig Produkte auf, deren Entstehung auf eine durch Säure katalysierte Reaktion zurückzuführen ist ¹⁾. Es stellte sich daher die Frage, ob die von uns bei der Pyrolyse von 36 beobachteten Produkte zum Teil unter Katalyse durch Säure entstanden sind.

Beim Behandeln von Epoxid 36 in Aether mit einer katalytischen Menge von Bortrifluorid bildet sich neben polymerem Produkt zu etwa 30 % ein Gemisch von 3-Cyclopentenon 46, cis-Pentadienal 37a und trans-Pentadienal 37b im Verhältnis von 20 : 10 : 1. Cyclopentenon 46 kann bei der Pyrolyse von Epoxid 36 nicht als Zwischenprodukt auftreten, denn es zerfällt oberhalb 400° in leicht flüchtige Produkte, vermutlich Butadien und CO [27].

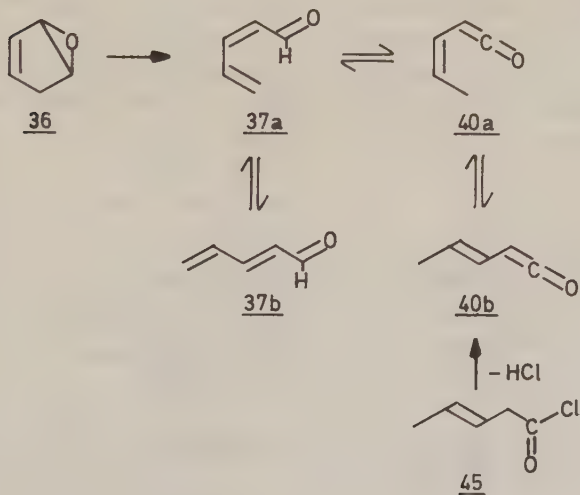


-
- 1) Aktive Zentren an der Oberfläche des Reaktionsgefäßes, oder durch Autoxidation entstandene saure Verunreinigungen können für diese Reaktionsweise verantwortlich sein [26].

Da mit Säure aus dem Epoxid ein anderes Produktespektrum entsteht als bei der Pyrolyse, können wir annehmen, dass die von uns gefundene pyrolytische Bildung von cis-Pentadienal 37a nicht auf einer durch Säure katalysierten Reaktion beruht.

Bei einer Temperatur von 600° entsteht durch Pyrolyse aus dem Epoxid 36, aus dem trans-Pentadienal 37b, und aus dem Pentensäurechlorid 45 ein Produktgemisch angenähert gleicher Zusammensetzung (siehe Tabelle 1). Dies zeigt, dass sich unter diesen Bedingungen ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den vier isomeren Verbindungen 37a, 37b, 40a und 40b einstellt (Schema 1).

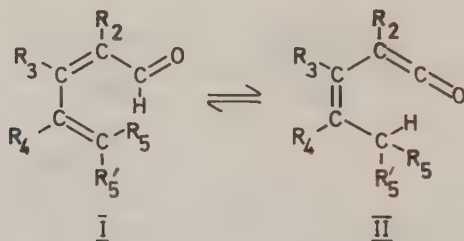
Schema 1:



Das Experiment zeigt uns, dass sich ausgehend vom Epoxid zunächst cis-Pentadienal bildet. Aus diesem entsteht das cis-Propenylketen durch eine reversible, intramolekulare sigmatrope [1,5]-Verschiebung des Formyl-H-Atoms. Dieser Reaktion schliessen sich bei höherer Temperatur die cis, trans-Isomerisierungen $40a \rightleftharpoons 40b$ und $37a \rightleftharpoons 37b$ an.

Der hohe Anteil an Propenylketen im Gleichgewicht mit den isomeren Aldehyden war überraschend, erwarteten wir doch aufgrund der im ersten Kapitel zitierten Beispiele, dass ein konjugiertes Diensystem thermodynamisch stabiler als ein kumuliertes sein sollte. Zu dieser Erwartung verleitete uns vor allem das Verhalten des von Suter [4] beschriebenen Ketens 1, welches bei 25° vollständig in den konjugierten Aldehyd 2 übergeht (vgl. Seite 2).

Die hier beschriebenen neuen Ergebnisse zeigen, dass die Lage eines Dienal-Vinylketen-Gleichgewichts von den Substituenten am ungesättigten Gerüst abhängen muss. Wir haben daher im Folgenden untersucht, in welcher Weise die Lage des thermischen Gleichgewichts zwischen Pentadienal I und Propenylketen II sich beim Ersatz einzelner H-Atome am Kohlenstoffgerüst durch eine Methylgruppe ändert.

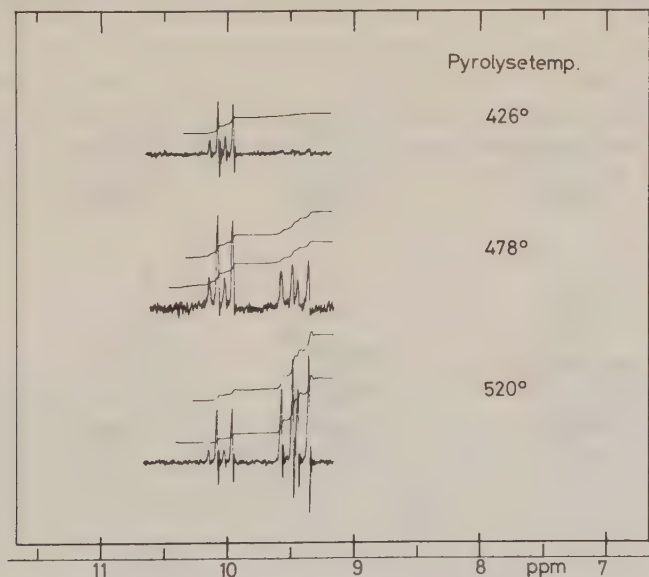


2.2. Sorbinaldehyd (2,4-Hexadienal)

Wenn trans,trans-Sorbinaldehyd 47a durch das auf 600° geheizte Pyrolyserohr destilliert wird, lässt sich ein Produktgemisch isolieren, welches zu 80 % aus den stereoisomeren Aldehyden 47a - 47d besteht. Die Formylprotonen dieser Verbindungen erscheinen im NMR-Spektrum des Pyrolylysats als vier Dublette ($J = 8 \text{ Hz}$) zwischen 9,4 und 10,1 ppm (Figur 4). Auch hier sind die beiden bei tieferem

Figur 4:

Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum des bei der Gasphasenpyrolyse von 3-Hexensäurechlorid 50 entstehenden Produktgemisches ^{a)}

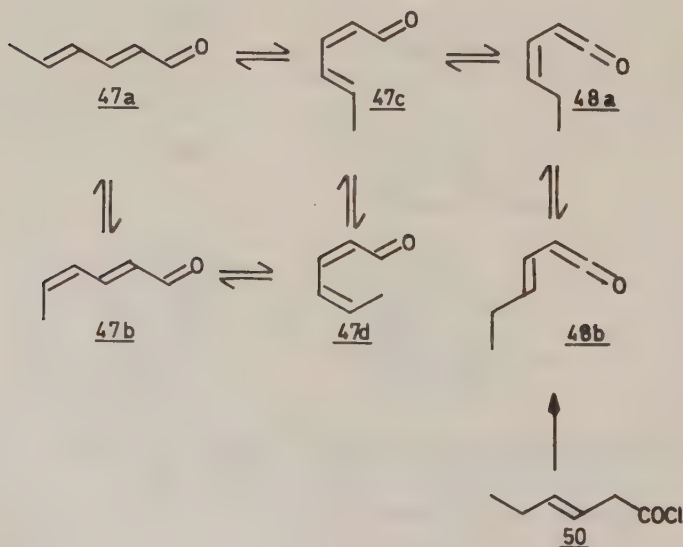


a) aufgefangen in CS_2/NaOAc .

Feld erscheinenden Dublette den 2-cis-Isomeren 47c und 47d zuzuordnen, diejenigen bei höherem Feld den 2-trans-Isomeren 47a und 47b. Ausser den Aldehyden enthält das Gemisch zu 20 % die stereoisomeren 1-Butenylketene 48a und 48b, deren Aldoketen-H-Atome im Kernresonanzspektrum als Dublette ($J = 10 \text{ Hz}$) bei 4,12 resp. 3,95 ppm zu erkennen sind. Beim Auffangen des Pyrolysats in Methanol finden sich im Produkt statt der Ketene zu 20 % die stereoisomeren 3-Hexensäuremethylester 49.

Ausser Sorbinaldehyd wurde auch trans-3-Hexensäurechlorid 50 zwischen 400° und 600° der Pyrolyse unterworfen (siehe Tabelle 2, Seite 28). Beim Auffangen der Produkte in Methanol liessen sich neben den Methylestern 49 die stereo-

Schema 2:



isomeren Aldehyde 47 nachweisen ¹⁾. Dies zeigt, dass auch in diesem Fall Salzsäure aus dem Säurechlorid pyrolytisch abgespalten wird. Hierbei entstehen primär die Ketene 48, welche ihrerseits zum grössten Teil in die Aldehyde 47 übergehen.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Bildung der Aldehyde aus dem Säurechlorid erst ab 400° einsetzt. Dabei entstehen zunächst bevorzugt die Isomeren 47c und 47d mit der α,β -Doppelbindung in der cis-Konfiguration, wie das aus der Entstehungsweise durch intramolekulare [1,5]-H-Wanderung aus dem cis-Keten 48a zu erwarten ist.

Wie am Beispiel des Systems Pentadienal-Propenylketen 37 $\rightleftharpoons$ 40 gezeigt worden ist, stellt sich das Gleichgewicht zwischen cis-Propenylketen 40a und cis-Pentadienal 37a sowie das cis,trans-Gleichgewicht zwischen den stereoisomeren Ketenen 40a und 40b bereits unterhalb 400° ein. Da bei der Pyrolyse von 3-Hexensäurechlorid 50 der Aldehyd 47 erst ab 400° im Produkt auftritt, muss angenommen werden, dass hier die HCl-Abspaltung als langsamster Schritt erfolgt.

1) Beim Auffangen in Methanol wurde zu einem grossen Teil das Dimethylacetal von Sorbinaldehyd gebildet. Die Acetalbildung liess sich durch Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat zum Methanol zurückdrängen.

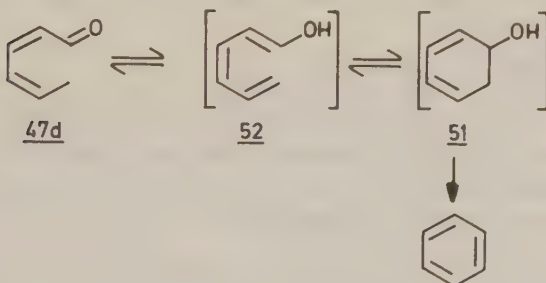
Tabelle 2:

Zusammensetzung der bei der Gasphasenpyrolyse von <u>47</u> und <u>50</u> entstehenden Produktgemisches a)							
Edukt	Pyrolyse- Temp. (°C)	Ester <u>49</u>	Aldehyd <u>47</u>	Benzol	Stereochemie von <u>47</u>		
					t/t	t/c	c/c
Säure- chlorid <u>50</u>	395	100	0	0	0	0	0
	416	95	5	0	1	1	1
	426	79	21	0	1	1	4
	478	49	51	0	11	10	8
	520	35	65	0	28	19	3
	600	20	79	1	55	16	2
Aldehyd <u>47a</u>	652	20	75	5			
	598	19	80	1	45	16	5
	651	22	74	4	37	18	5
	699	21	51	28	25	15	0

a) In %, bestimmt aus dem NMR-Spektrum des in Methanol aufgefängenen Pyrolysats.

Das bei 600° aus dem Sorbinaldehyd 47a oder aus dem 3-Hexensäurechlorid 50 entstehende Produkt hat die gleiche Zusammensetzung. Wir können daher annehmen, dass bei dieser Temperatur die stereoisomeren Aldehyde 47 und die Ketene 48 miteinander im Gleichgewicht stehen.

Sowohl bei der Pyrolyse des Säurechlorids 50, als auch bei der von Sorbinaldehyd 47a tritt ab 600° in zunehmendem Mass Benzol im Pyrolysat auf. Die Entstehung dieses Produkts lässt sich formulieren durch Wasserabspaltung aus 2,4-Cyclohexadienol 51. Letzteres könnte durch thermische Enolisierung und Cyclisierung über 52 aus cis,cis-Sorbinaldehyd 47d entstanden sein.



2.3. 3-Methyl-2,4-pentadienal

Wird cis-3-Methyl-2,4-pentadienal 53a bei 600° der Pyrolyse unterworfen, so treten die stereoisomeren (1-Methylpropenyl)-ketene 54 als Hauptprodukte neben den Aldehyden 53a und 53b auf. Das IR-Spektrum des bei tiefer Temperatur in CS₂ aufge-

fangenen Pyrolysats zeigt eine starke Bande bei 2100 cm^{-1} , und im NMR-Spektrum sind zwei verbreiterte Singlette bei 4,15 und 3,98 ppm zu sehen, die den Kumulenprotonen des cis- resp. trans-isomeren Ketens 54a bzw. 54b zugeordnet werden können.

Beim Einleiten der Pyrolyseprodukte in Methanol entstehen erwartungsgemäss die stereoisomeren 3-Methyl-3-pentensäuremethylester 55.

Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass die Valenzisomerisierung von cis-3-Methyl-pentadienal 53a zum cis-(1-Methylpropenyl)-keten 54a schon bei einer Pyrolysetemperatur von 160° (Kontaktzeit 0,1 sec) einsetzt. Das cis,trans-Gleichgewicht zwischen den stereoisomeren Ketenen wird bei etwa 400° , dasjenige zwischen den Aldehyden aber erst bei 600° erreicht.

Eine Bestätigung für die Bildung der Ketene durch [1,5]-H-Verschiebung aus dem cis-Aldehyd 53a ergibt sich daraus, dass trans-3-Methyl-pentadienal 53b viel stabiler ist als der cis-Aldehyd und erst ab 400° Keten liefert, wenn das cis,trans-Gleichgewicht $53a \rightleftharpoons 53b$ sich einzuspielen beginnt.

Aus der Tabelle 3 ist ferner zu entnehmen, dass das aus den verschiedenen Vorläufern 53a, 53b oder 56 bei 600° gebildete Produktgemisch angenähert die gleiche Zusammensetzung aufweist. Dies zeigt, dass auch in diesem Falle die isomeren Aldehyde und Ketene gemäss dem Schema 3 miteinander im Gleichgewicht stehen (Seite 32).

Tabelle 3:

Zusammensetzung der bei der Gasphasenpyrolyse (1 Torr/
0,1 sec) von 53a, 53b und 56 entstehenden Produktgemische a)

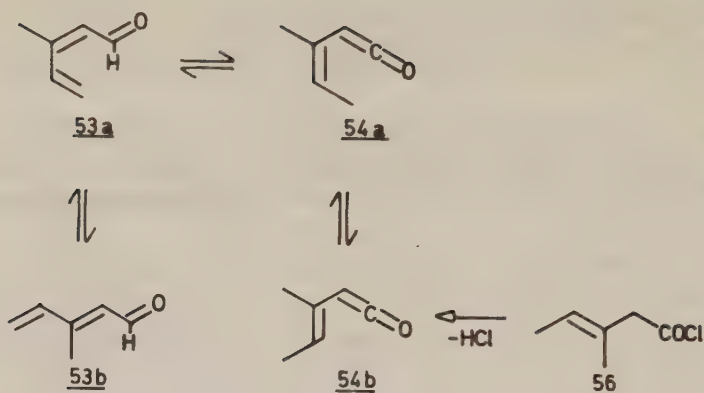
Edukt	Pyrolyse- Temp.(°C)	3-Me-pentadienal		(1-Me-propenyl)keten b)	
		cis <u>53a</u>	trans <u>53b</u>	cis <u>54a</u>	trans <u>54b</u>
cis- ^{c)} Aldehyd <u>53a</u>	160	86	10	4	0,4
	221	84	10	6	0,6
	278	52	10	34	4
	333	13	6	59	22
	390	9	5	53	33
	533	9	10	50	31
	606	8	13	49	30
trans- Aldehyd <u>53b</u>	305	1	99	0	0
	390	8	82	6	3
	478	8	36	33	23
	600	9	17	45	29
Säure- chlorid <u>56</u>	600	7	11	50	32

a) in %, bestimmt aus dem NMR-Spektrum des in Methanol aufgefangenen Pyrolysats.

b) Das Verhältnis 54a/54b entspricht dem gaschromatographisch ermittelten cis/trans-Verhältnis des 3-Methylpentensäuremethylesters 55.

c) enthält ca. 10 % des trans-Isomeren 53b.

Schema 3



2.4. 4-Methyl-2,4-pentadienal

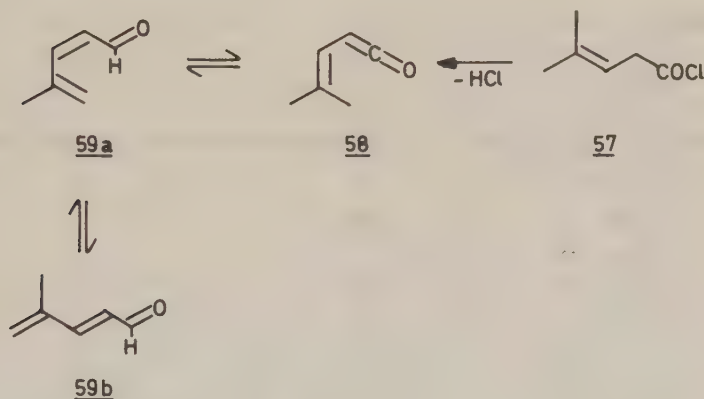
Die Gasphasenpyrolyse von Brenzterbinsäurechlorid 57 (4-Methyl-3-pentensäurechlorid) bei 600° liefert ein Produktgemisch, welches zu 53 % aus (2-Methyl-propenyl)-keten 58 und zu 47 % aus den beiden stereoisomeren Formen von 4-Methyl-2,4-pentadienal 59 [28] besteht. Das aus dem NMR-Spektrum (Formylprotonsignale) bestimmte cis,trans-Verhältnis von 59 liegt bei 1 : 20.

Wir nehmen auch in diesem Falle an, dass sich die Aldehyde bei 600° gemäss Formelschema 4 aus dem Säurechlorid 57 durch HCl-Abspaltung zum Keten und [1,5]-Wasserstoffverschiebung bilden.

Der trans-Aldehyd 59b liess sich aus dem Produktgemisch zu 37 % als 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 133-134° ab-

trennen und identifizieren ¹⁾. Die trans-Konfiguration der α,β -Doppelbindung im Derivat kann aus der Grösse der Kopplungskonstante $J_{2,3}$ (15,5 Hz) abgeleitet werden.

Formelschema 4:



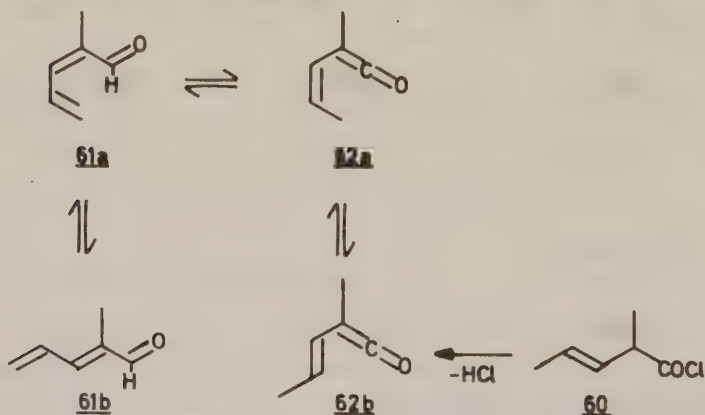
2.5. 2-Methyl-2,4-pentadienal

2-Methyl-3-pentensäurechlorid 60 wird bei 600° der Gasphasenpyrolyse unterworfen. Das in Methanol aufgefangene Produkt besteht zu 80 % aus den stereoisomeren 2-Methyl-2,4-pentadienalen 61a und 61b im Verhältnis 3 : 7. Daneben wird zu 20 % cis- und trans-2-Methyl-3-pentensäuremethylester isoliert. Dies zeigt, dass auch hier aus dem Säurechlorid 60 bei 600° Keten 62 entsteht, welches zum grössten Teil in die Aldehyde 61 übergeht (Schema 5).

1) Literatur: Smp. 135° [29].

Aus dem Produktgemisch liess sich der *trans*-Aldehyd 61b zu 15 % in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 172-173° abtrennen und charakterisieren ¹⁾. Das Signal für das Formylproton in diesem Derivat erscheint im NMR-Spektrum als Singlett bei 8,3 ppm. Aus dieser chemischen Verschiebung ergibt sich die *trans*-Konfiguration für das Derivat ²⁾.

Schema 5



2.6. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

In der Tabelle 4 sind die bei 600° entstehenden Produktgemische für die bisher beschriebenen Versuche zusammengefasst. Für die Systeme 1, 3 und 5 ist gezeigt worden, dass die Zusammensetzung des Pyrolysats dem bei 600° sich einstellenden Gleichgewicht zwischen den isomeren Ketenen und Aldehyden entspricht, denn ausgehend von verschiedenen Vor-

1) Literatur: Smp. 176° [30]

2) siehe Tabelle, Seite 61

Tabelle 4:

Zusammensetzung der bei 600° entstehenden Produktgemische								
$\begin{array}{cccc} \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{CHO} \\ & & & & & & & & \\ \text{R}_5 & & \text{R}_4 & & \text{R}_3 & & \text{R}_2 & & \end{array}$					$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & = & \text{O} \\ & & & & & & & & & & \\ \text{R}_5 & & \text{R}_4 & & \text{R}_3 & & \text{R}_2 & & & & \end{array}$			
System Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Gleichgewicht bei 600°			
					Aldehyd		Keten	
					%	c/t	%	c/t
1	H	H	H	H	24	0,3	76	1,1
2	CH ₃	H	H	H	80	0,5	20	0,5
3	H	CH ₃	H	H	21	0,6	79	1,6
4	H	H	CH ₃	H	47	0,05	53	-
5	H	H	H	CH ₃	79	0,3 ¹⁾	21	1,0

1) 2-cis / 2-trans

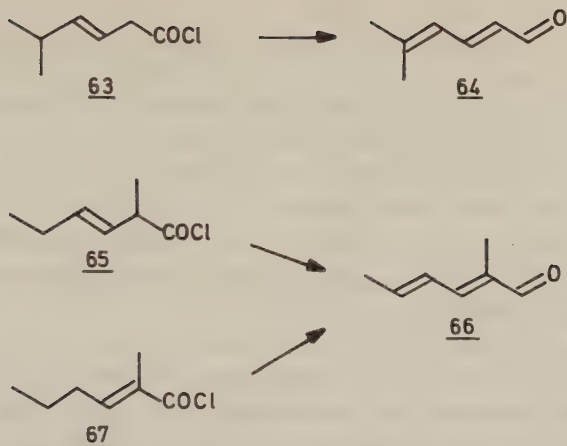
läufern wurden bei dieser Temperatur Gemische gleicher Zusammensetzung erhalten. Auch in den Systemen 2 und 4 kann angenommen werden, dass das bei 600° gebildete Produktgemisch ein Gleichgewicht widerspiegelt, besteht doch kein Grund zur Annahme, dass in diesen Fällen die Isomerisierungsschritte ([1,5]-H-Verschiebung und cis,trans-Isomerisierung) langsamer ablaufen als in den Systemen 1, 3 und 5. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Lage des Dienal-Vinylketen-

Gleichgewichts stark davon abhängt, welches C-Atom am ungesättigten Kohlenstoffgerüst mit einer Methylgruppe substituiert ist. Bei Anwesenheit des Substituenten am C-3 bleibt die Gleichgewichtslage gegenüber dem unsubstituierten Aldehyd-Keten-System unverändert. Substitution am C-2 oder C-5 hingegen hat eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten des konjugiert ungesättigten Aldehyds zur Folge. Im Fall des Systems 5 (2,4-Hexadienal-Butenylketen 47 $\rightleftharpoons$ 48) lässt sich die Bevorzugung des Aldehyds gegenüber dem Keten dadurch erklären, dass die Methylgruppe die γ,δ -Doppelbindung im Aldehyd stabilisiert, während sie im Keten durch eine CH_2 -Gruppe vom π -System getrennt ist und somit dessen Stabilität nicht beeinflusst.

2.7. Präparative Anwendung der Säurechloridpyrolyse

Aus den voranstehend beschriebenen Experimenten ergibt sich, dass im Gleichgewicht zwischen 2,4-Dienal und Vinylketen bei 600° der Aldehyd bevorzugt ist, wenn das ungesättigte Kohlenstoffgerüst am C-2 oder C-5-Atom einen Methylsubstituenten trägt. Die Pyrolyse geeignet substituierter β,γ -ungesättigter Säurechloride sollte sich daher zur Darstellung der entsprechenden 2,4-Dienale in präparativem Masstab heranziehen lassen.

Um die synthetische Anwendung dieser Aldehydbildung zu testen, wurden die Säurechloride 63 und 65 der Pyrolyse unterworfen. In beiden Fällen war zu erwarten, dass das primär sich bildende Vinylketen mehrheitlich in den $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyd 64 bzw. 66 übergehen dürfte, denn dieses Isomere sollte durch die Anwesenheit einer zusätzlichen Methylgruppe am C-2 bzw. C-5 des ungesättigten Kohlenstoffskeletts gegenüber dem Keten stärker bevorzugt



sein als im Beispiel der Sorbinaldehyde (System 5 in Tabelle 4).

5-Methyl-3-hexensäure lässt sich leicht durch Kondensation von Isovaleraldehyd und Malonsäure mit Triäthanolamin [31] herstellen. Bei der Pyrolyse liefert das Säurechlorid **63** wie erwartet nur 12 % Keten neben 88 % des Aldehyds **64** als Stereoisomerengemisch (cis/trans-Verhältnis: 1/3). Nach Isomerisierung des Aldehydgemisches mit wässriger Schwefelsäure entsteht das bei Zimmertemperatur bevorzugte 2-trans-Isomere. Es lässt sich aus dem Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 61 % (bezogen auf Säurechlorid **63**) isolieren und durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 205-207° charakterisieren ¹⁾.

1) Literatur: Smp. 210-212° [32].

Durch Oxidation von Butylidenacetylaceton mit H_2O_2 nach Payne [33] entsteht 2-Methyl-3-hexensäure. Thermolyse des entsprechenden Säurechlorids 65 liefert ein Produktgemisch, in welchem sogar nur 2 % des Ketens neben 98 % eines Gemisches der stereoisomeren 2-Methyl-2,4-hexadienale 66 enthalten sind ¹⁾. Bei der Pyrolyse von 65 im präparativen Masstab lässt sich der Aldehyd 66 in einer Ausbeute von 77 % (bezogen auf Säurechlorid 65) isolieren. Aus dem Produkt entsteht mit saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung das Derivat des trans,trans-isomeren Aldehyds 66 vom Smp. 198-200° ²⁾.

Durch die beiden hier beschriebenen Versuche ist erwiesen, dass die Pyrolyse von β,γ -ungesättigten Säurechloriden eine präparativ brauchbare Methode zur Synthese von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden darstellt. Auch α,β -ungesättigte Säurechloride lassen sich pyrolytisch unter HCl-Abspaltung in ungesättigte Aldehyde überführen. So entsteht aus dem mit 65 isomeren 2-Methyl-2-hexensäurechlorid 67 bei 600° das gleiche Produktgemisch in ähnlicher Ausbeute wie aus 65.

-
- 1) 2-cis,4-cis/2-cis,4-trans/2-trans,4-cis/2-trans,4-trans
= 7/14/26/52
- 2) In der Literatur werden andere Schmelzpunkte angegeben:
153° [34]; 190° [35].

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Das Aldehyd-Keten-Gleichgewicht

Bekanntlich sind kumulierte Diene thermodynamisch weniger stabil als ihre konjugierten Isomeren [36]. Diese Tatsache kann zur Erklärung der in der Einleitung diskutierten hohen Reaktivität der Allene in verschiedenartigen Reaktionen herangezogen werden.

Die zu den Allenen homomorphen Ketene sind als äusserst reaktive Verbindungen bekannt. So dimerisieren sie meist bei Zimmertemperatur, addieren aktive H-Verbindungen wie Alkohole und Amine ausserordentlich rasch, und gehen leicht [2 + 2]-Cycloaddition mit Olefinen ein [25]. Aufgrund eines Vergleiches mit den Allenen könnte man dazu neigen, die grosse Reaktivität der Ketene auf ihre geringe thermodynamische Stabilität zurückzuführen. Das Ueberwiegen der Propenylketene 40 im Gleichgewicht mit den 2,4-Pentadienalen 37 bei 600° kam daher überraschend, zeigte es doch, dass in diesem Fall das Keten thermodynamisch vor dem isomeren, konjugiert ungesättigten Aldehyd bevorzugt ist.



Die Gleichgewichtskonstante K und damit die Lage eines Gleichgewichts bei konstantem Druck ist gegeben durch den Ausdruck

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

wobei ΔG die Differenz der Gibbs'schen freien Energie zwischen Produkt und Edukt bedeutet.

ΔG entspricht also beispielsweise der Differenz der freien Energie der Bildung aus den Elementen im Normalzustand (ΔG_f^0 -Werte) zwischen Produkt und Edukt. Für eine grosse Zahl von Verbindungen lässt sich ΔG_f^0 aus Tabellenwerken [37] direkt entnehmen. Der ΔG_f^0 -Wert für eine Verbindung, welche nicht in den Tabellen aufgeführt ist, kann nach Benson [38] aus additiven Strukturinkrementen angenähert berechnet werden ¹⁾.

Tabelle 5:

freie Energie nach Gibbs in kcal/Mol ^{a)}				
Verbindung	ΔG_f^0	ΔG_f^0	$\Delta G =$ Diff. d. ΔG_f^0 -Werte	
	300° K	900° K	300°K	900°K
$\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2$ <u>68</u>	47,43 ^{b)} 46,99	68,06 ^{b)}	-11,4 ^{b)}	-9,7 ^{b)}
$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ <u>69</u>	36,01 ^{b)} 35,85	58,40 ^{b)}		
$\text{CH}_3\text{-CH=C=O}$ <u>70</u>	-14,0	1,6	+3,2	+3,0
$\text{CH}_2\text{=CH-CHO}$ <u>71</u>	-10,8	4,6		
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=C=O}$ <u>40b</u>	5,9	34,6	+3,3	+2,9
$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CHO}$ <u>37b</u>	9,2	37,5		

a) wo nicht anders angegeben wurden die ΔG_f^0 -Werte bestimmt nach [38], siehe Anhang Seite 62.

b) Tabellenwerte [37]

1) siehe Anhang 1, Seite 62

In der Tabelle 5 sind die ΔG_f^O -Werte für die Verbindungspaare 1,2-Butadien 68 und 1,3-Butadien 69, für deren 1-Oxahomomorphe: Methylketen 70 und Acrolein 71, sowie für das von uns untersuchte Verbindungspaar trans-Propenylketen 40b und trans-2,4-Pentadienal 37b aufgeführt. Die Zahlen für die beiden Kohlenwasserstoffe entstammen den auf direkten thermochemischen Messungen beruhenden Tabellen von Stull, Westrum und Sinke [37]. Für die Sauerstoffverbindungen fehlen Daten, aus welchen sich ΔG_f^O direkt ableiten liesse. Ausgehend von Messwerten für Ketene 72 [39] einerseits und Crotonaldehyd 73 [40] andererseits lassen sich dennoch unter Verwendung additiver Strukturinkremente nach Benson [38] ΔG_f^O -Werte für die uns interessierenden Ketene und Aldehyde abschätzen. Dass dieses Verfahren zu vernünftigen Resultaten führt, mag daraus hervorgehen, dass die für die Kohlenwasserstoffe 68 und 69 in gleicher Weise, d.h. ausgehend von Daten für Allen und 1,3-Pentadien, erhaltenen ΔG_f^O -Werte sich nur unwesentlich von den Tabellenwerten unterscheiden. Die Unsicherheit im berechneten ΔG_f^O -Wert für die sauerstoffhaltigen Verbindungen ist schwer abzuschätzen: sie liegt aber jedenfalls höher als bei den Kohlenwasserstoffen, für welche eine Vertrauensgrenze von ± 1 kcal/Mol angenommen wird [38] ¹⁾.

Der Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass das konjugierte 1,3-Butadien 69 um mehr als 11 kcal/Mol stabiler ist als das kumulierte Isomere 68. Die Grösse von ΔG ist nur wenig von der Temperatur abhängig. Eine experimentell bei 600° bestimmte Gleichgewichtslage muss demnach für die hier dis-

-
- 1) Dies trifft besonders bei den ungesättigten Aldehyden zu, deren ΔG_f^O -Werte auf einer Messung älteren Datums für Crotonaldehyd beruht [40].

kutierten Verbindungspaare auch weitgehend der Gleichgewichtslage bei Zimmertemperatur entsprechen und umgekehrt.

Für das sauerstoffhaltige Verbindungspaar 70 und 71 sind die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt als für die homomorphen Kohlenwasserstoffe. Nach den berechneten ΔG_f^0 -Werten müsste im thermodynamischen Gleichgewicht Methylketen neben dem isomeren Acrolein überwiegen. Ein direkter Test für diese Aussage liegt nach unserem Wissen bis heute noch nicht vor.

Im weiteren ist der Tabelle 5 zu entnehmen, dass auch im Gleichgewicht Propenylketen 40 $\rightleftharpoons$ Pentadienal 37 das Heterokumulen vor dem isomeren, konjugiert ungesättigten Aldehyd bevorzugt sein sollte. Die im Kapitel 2 diskutierten Pyrolyseergebnisse stehen daher in guter Uebereinstimmung mit unserer thermochemischen Abschätzung ¹⁾. Nachträglich müssen wir also feststellen, dass die von uns gefundene Bevorzugung der Propenylketene 40 im Pyrolyseprodukt von Epoxycyclopenten 36 zu erwarten gewesen wäre.

Wird ΔG für das Hexadienal $\rightleftharpoons$ Butenylketen-Gleichgewichtssystem 47 $\rightleftharpoons$ 48 in der gleichen Weise wie für das C_5 -Isomerenpaar aus tabellierten thermochemischen Daten berechnet, so ergibt sich eine Verschiebung des Aldehyd-Keten-Verhältnisses zu Gunsten des Aldehyds. Auch hier findet sich Uebereinstimmung mit dem Experiment, welches ein Aldehyd-Keten-Verhältnis von 80 : 20 ergab. Wir können somit sagen, dass die durch die Methylgruppe am C_5 -Atom bedingte Stabilisierung

-
- 1) Das experimentell gefundene Verhältnis Keten 40b: Aldehyd 37b entspricht bei 600° einem ΔG von 1,4 kcal/Mol. Die Abweichung dieser Grösse vom abgeschätzten Wert (Tab. 5) erachten wir wegen der Unsicherheit, mit welcher die thermochemische Abschätzung behaftet ist, als nicht signifikant.

der γ, δ -Doppelbindung im Aldehyd bei der thermochemischen Berechnung richtig erfasst wird. Für die übrigen von uns untersuchten Systeme finden wir jedoch keine Uebereinstimmung zwischen berechneter und experimentell gefundener Gleichgewichtslage. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass sterische Wechselwirkungen in verzweigten Olefinen bei der Berechnung von ΔG_f^O -Werten aus additiven Inkrementen nicht richtig berücksichtigt werden können, da zuverlässige Korrekturwerte dafür fehlen.

3.2. Die Stereoisomerisierung der Propenylketene

Wie aus der Tabelle 1 (Seite 20) hervorgeht, erfolgt die cis,trans-Isomerisierung im Propenylketen 40 leichter als im 2,4-Pentadienal 37. So hat sich bei der Thermolyse des Epoxids 36 bei 490° das durch [1,5]-H-Verschiebung aus dem cis-Aldehyd 37a entstandene cis-Keten 40a bereits vollständig mit dem trans-isomeren Keten 40b ins Gleichgewicht gesetzt. Der cis-Aldehyd 37a hingegen ist bei der gleichen Temperatur erst zu etwa 20 % in sein Stereoisomeres 37b übergegangen.

Die cis,trans-Isomerisierung eines Olefins kann über einen biradikalischen Uebergangszustand verlaufen. Für einen derartigen Prozess lässt sich nach Benson [41] die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ gemäss der folgenden Gleichung abschätzen.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_f^O \text{ Birad.} - \Delta G_f^O \text{ Olefin} + \delta$$

Hierbei steht ΔG_f^O für die freie Energie der Bildung aus den Elementen unter Normalbedingungen. Diese Werte lassen

sich, wie im voranstehenden Abschnitt erläutert, aus thermochemischen Tabellen oder aus additiven Strukturinkrementen bestimmen. Die Grösse δ stellt ein Korrekturglied dar, welches der Energie entspricht, die bei der Drehung um die mittlere C-C-Bindung im Biradikal aufgewendet werden muss. δ wird aus gemessenen Aktivierungsparametern vergleichbarer Isomerisierungsreaktionen empirisch ermittelt.

Aus dem Ausmass der cis,trans-Isomerisierungen von Aldehyd und Keten bei der Pyrolyse (Tabelle 1) und unter Annahme einer geschätzten mittleren Verweilzeit der Produkte im Pyrolyserohr von 0,1 sek. lässt sich ein ungefährer experimenteller Wert für die Grösse ΔG^* der Stereoisomerisierungen angeben (Tabelle 6).

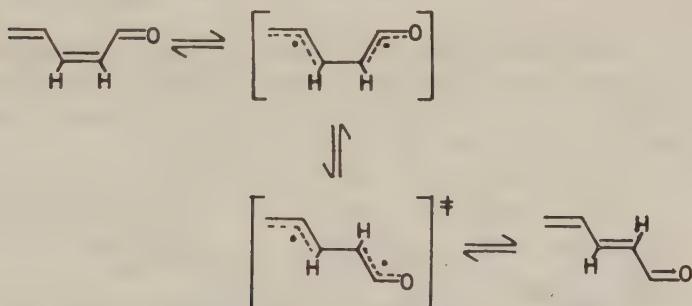
Tabelle 6:

Abschätzung der freien Aktivierungsenergie ΔG^* (in kcal/Mol) für die Stereoisomerisierung von <u>37</u> und <u>40</u>		
Stereoisomerisierung	ΔG^*	
	aus Experiment	für Diradikal geschätzt nach [41]
Propenylketen <u>40a-40b</u>	49	62
2,4-Pentadienal <u>37a-37b</u>	49	51

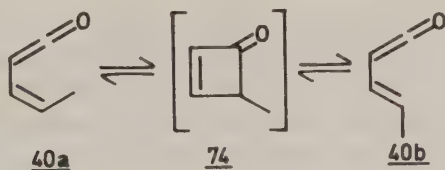
Beim Vergleich der aus dem Experiment und aus thermochemischen Daten abgeschätzten freien Aktivierungsenergie (Tabelle 6) ¹⁾ ergibt sich, dass für die cis,trans-Isomerisierung des

1) Für die berechneten Daten siehe Anhang 2, Seite 65.

Pentadienals die berechneten und experimentell geschätzten $\Delta G^\ddagger$ -Werte innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit miteinander übereinstimmen. Wir können also annehmen, dass dieser Prozess über einen biradikalischen Uebergangszustand verläuft ¹⁾.



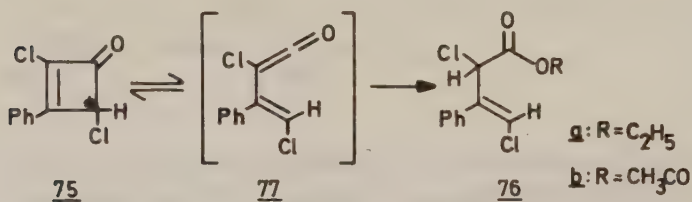
Für die Isomerisierung der Propenylketene liegt der für einen Radikalmechanismus geschätzte $\Delta G^\ddagger$ -Wert um mehr als 10 kcal/Mol höher als der aus dem Experiment geschätzte Betrag. Diese Isomerisierung muss daher einen anderen Reaktionsverlauf nehmen. Als plausible Alternative bietet sich eine Reaktion über das mit dem Keten valenzisomere Cyclobutenon 74 an.



- 1) Für das zum Pentadienal homomorphe Hexatrien wird in der Literatur [42] ebenfalls ein biradikalischer Verlauf der Stereoisomerisierung postuliert.

In den Pyrolysegemischen lässt sich zwar weder bei -60° noch beim Erwärmen auf Zimmertemperatur Methylcyclobutenon 74 nachweisen ¹⁾. Dies ist aber auch nicht zu erwarten, denn mit Hilfe der Additivitätsregeln von Benson [38] lässt sich abschätzen, dass Propenylketen 40 vor dem cyclischen Keton 74 um mehr als 10 kcal/Mol bevorzugt ist.

Dass Cyclobutenone mit Vinylketenen wirklich im Gleichgewicht stehen können, ist vor einigen Jahren von Roberts [44] gezeigt worden. So erleidet das chirale Keton 75 beim Erwärmen in Chloroform auf 100° Racemisierung



Beim Kochen mit Aethanol entsteht der Aethylester 76a, beim Erwärmen in Eisessig lässt sich das gemischte Anhydrid 76b isolieren. Erhitzen dieser Verbindung auf 140° liefert das cyclische Keton 75 zurück. In allen diesen Reaktionen ist das Keten 77 als Zwischenprodukt anzusehen. Offensichtlich liegt in diesem Fall das Vinylketen-Cyclobutenon-Gleichgewicht ganz auf der Seite des cyclischen Ketons. Anscheinend wird in diesem Beispiel das cyclische Isomere durch die vorhandenen Substituenten gegenüber dem offenkettigen Isomeren stabilisiert.

1) Die Anwesenheit von 74 müsste sich an einer Bande bei 1760 cm^{-1} im IR-Spektrum zu erkennen geben [43].

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel (Leitung Herr E. Thommen) ausgeführt.

Die Infrarot-Spektren wurden auf einem BECKMANN-IR-8, die Elektronenspektren auf einem BECKMANN-Spektrophotometer Modell DB aufgenommen (die Werte in Klammern sind ϵ -Werte).

Die 60-MHz-Kernresonanzspektren wurden auf einem VARIAN-A-60-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ) bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard. Die Aufspaltung der Signale wird mit den Buchstaben s, d, t, q, m für Singlett, Dublett, Triplet, Quartett und Multiplett bezeichnet.

Die Massenspektren wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel auf einem PERKIN-ELMER-RMU-7-Massenspektrometer aufgenommen.

Die gaschromatographische Analyse erfolgte auf einem PERKIN-ELMER-F-11-Gaschromatographen unter Verwendung einer 50 m x 0,2 mm Kapillarkolonnen mit Castorwax als stationärer Phase; Auftrennung im präparativen Masstab erfolgte auf einem VARIAN-AEROGRAPH-712-Apparat (Kolonne: 10 % Carbowax 20M auf Chromosorb W).

4.2. Darstellung der Ausgangsprodukte

3,4-Epooxycyclopenten

Das Epoxid 36 wird durch Oxidation von Cyclopentadien mit Peressigsäure nach M. Korach [45] synthetisiert. Reinigung erfolgt durch Destillation über eine 30 cm Drehbandkolonne, wobei die bei 43,0-43,2°/60 Torr übergehende Fraktion gesammelt wird. Das Produkt enthält nach dem NMR.-Spektrum 3 % Cyclopenten-3-on 44.

trans-2,4-Pentadienal

Hydrolyse von 2-Aethoxy-4,5-dihydro-2H-pyran nach Vorschrift von Woods und Sanders [46] liefert den Aldehyd 37b als gelbliches Öl. Das Produkt siedet bei 54-56°/41 Torr (Lit. Sdp. 36-37°/20 Torr [46]) und enthält nach dem NMR-Spektrum 4 % vom isomeren cis-Aldehyd 37a. (NMR-Spektraldaten: siehe Seite 61).

trans-3-Pentensäurechlorid

trans-3-Pentensäure wird durch Verseifen von 3-Pentenonitril mit HCl_{conc.} nach Vorschrift von J. Lane et al. [47] erhalten. Umsatz der Säure mit Thionylchlorid liefert das Säurechlorid 45: Sdp. 57-58°/59 Torr (Lit. Sdp. 55°/55 Torr [48]).

3-Cyclopentenon

Das Keton 46 wird nach H.C. Brown [49] durch Thermolyse von 1-Dicyclopentadienol ¹⁾ gewonnen. Das Pyrolysat wird über eine 25 cm Drehbandkolonne bei 50 Torr destilliert, wobei

1) IUPAC-Name: [5.2.1.0^{2,6}]-tricyclodeca-3,8-dien-5-ol

die 46,0-46,2° siedende Fraktion gesammelt wird. (Lit. Sdp. 28°/17 Torr [49]).

2,4-Hexadienal (Sorbinaldehyd)

Sorbinaldehyd wird nach Pippen und Nonaka [50] durch Kondensation von Acetaldehyd mit Methoxybutenin-Grignard-Verbindung dargestellt. Destillation bei 12 Torr über eine 1 m Drehbandkolonne liefert eine bei 57-57,3° siedende Fraktion. Diese enthält nach dem NMR-Spektrum trans,trans- und trans,cis-Sorbinaldehyd (47a resp. 47b) im Verhältnis 10 : 1. (Lit. Sdp. 68-68,5°/20 Torr [50]). (NMR-Spektral-daten: Seite 61).

trans-3-Hexensäurechlorid

trans-3-Hexensäure wird nach der Vorschrift von Goldberg und Linstead [51] durch Kondensation von n-Butyraldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Triäthanolamin erhalten. Das Säurechlorid 50 entsteht durch Umsatz der Säure mit Thionylchlorid: Sdp. 67-68°/40 Torr (Lit. Sdp. 52°/18 Torr [51]).

cis-3-Methyl-2,4-pentadienal

Der Aldehyd 53a wird nach Whiting und Boehm [52] durch Oxidation von cis-3-Methyl-2,4-pentadienol mit MnO₂ dargestellt. Das bei 49-50°/11 Torr siedende Produkt (Lit. Sdp. 51-52°/12 Torr [52]) enthält nach dem NMR-Spektrum 10 % vom isomeren trans-Aldehyd 53b. (NMR-Spektral-daten: Seite 61).

trans-3-Methyl-2,4-pentadienal

Oxidation von trans-3-Methyl-2,4-pentadienol mit MnO_2 nach der Vorschrift von Whiting und Boehm [52] liefert den trans-Aldehyd 53b. Das Produkt siedet bei 54-55°/14 Torr (Lit. Sdp. 51-52°/12 Torr [52]) und ist frei vom isomeren cis-Aldehyd 53a. (NMR-Spektraldaten: Seite. 61).

3-Methyl-3-pentensäurechlorid

3-Methyl-3-pentensäure wird nach H. Kosinka et al. [53] durch Isomerisierung von 3-Methyl-2-pentensäure mit konzentrierter KOH-Lösung erhalten. Das bei 100-101°/12 Torr siedende Produkt stellt ein Gemisch von cis- und trans-3-Methyl-3-pentensäure im Verhältnis 4 : 5 dar. Zur Ueberführung ins Säurechlorid 56 wird die Säure mit Thionylchlorid umgesetzt. Das Produkt siedet bei 70-72°/40 Torr (Lit. Sdp. 57°/25 Torr [54]).

4-Methyl-3-pentensäurechlorid

Isomerisierung von 4-Methyl-2-pentensäure mit konzentrierter KOH-Lösung nach der Vorschrift von Caspi und Varma [55] liefert 4-Methyl-3-pentensäure. Durch Reaktion der Säure mit PCl_3 in Benzol wird das Säurechlorid 57 gebildet: Sdp. 60-61°/16 Torr (Lit. Sdp. 62°/16 Torr [51]).

2-Methyl-trans-3-pentensäurechlorid

2-Methyl-trans-3-pentensäure, dargestellt nach G. Payne [33] durch Umsatz von Propylidenacetylaceton mit 30%igem H_2O_2 , wird mit Oxalylchlorid ins Säurechlorid 60 übergeführt: Sdp. 53-54°/20 Torr (Lit. 47°/17 Torr [51]).

5-Methyl-trans-3-hexensäurechlorid

5-Methyl-trans-3-hexensäure wird durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Tri-äthanolamin nach Boxer und Linstead [31] erhalten. Umsatz der Säure mit Thionylchlorid liefert das Säurechlorid 63: Sdp. 73-74°/36 Torr.

2-Methyl-trans-3-hexensäurechlorid

Durch Reaktion von Butylidenacetylaceton mit 30%igem H_2O_2 nach G. Payne [33] entsteht 2-Methyl-trans-3-hexensäure. Umsatz der Säure mit Oxalylchlorid liefert das Säurechlorid 65: Sdp. 78-79°/50 Torr (Lit. Sdp. 150-155°/760 Torr [33]).

2-Methyl-2-hexensäurechlorid

Es werden 5,0 g 2-Methyl-3-hexensäure mit einer Lösung von 25 g KOH in 50 ml Wasser während 4 Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird mit 50%iger H_2SO_4 auf pH 1 gestellt und mit Aether extrahiert. Nach Entfernen des Aethers verbleiben 4,6 g einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem NMR-Spektrum ein 7 : 3 Gemisch von 2-Methyl-2-hexensäure und 2-Methyl-3-hexensäure darstellt.

Das Säuregemisch wird in 12 ml Tetrachloräthan gelöst und während 30 Min. mit 5 ml Methanol und 2 Tropfen H_2SO_4 conc. am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird mit gesättigter Bikarbonat-Lösung extrahiert. Nach dem Ansäuern lassen sich aus den Bikarbonatextrakten 2,8 g 2-Methyl-2-hexensäure isolieren. Die Säure wird mit Thionylchlorid ins Säurechlorid 67 übergeführt: Sdp. 90-92°/40 Torr (Lit. Sdp. 64°/12 Torr [56]).

4.3. Pyrolyseversuche

4.3.1. Apparatur

Zur Pyrolyse werden die Ausgangsverbindungen bei 1 Torr durch ein mit Quarzsplitter gefülltes, elektrisch geheiztes Quarzrohr von 35 cm Länge und 1,2 cm Durchmesser destilliert. Das Ende des Rohrs ist versehen mit einem elektrisch geheizten Vakuumvorstoss, der bis wenige Millimeter über die stark gerührte Auffanglösung reicht.

Die Messung der Pyrolysetemperatur erfolgt durch ein im Pyrolyseofen unmittelbar über dem waagrecht liegenden Quarzrohr befindliches Thermoelement. Der Temperaturprofil des Ofens ist über eine Länge von ungefähr 20 cm konstant.

Die Druckmessung erfolgt an der Hochvakuumpumpe.

4.3.2. allgemeine Vorschrift

Bei einem typischen Pyrolyseversuch werden 200 bis 300 mg Edukt (Epoxid, Aldehyd oder Säurechlorid) im Laufe von ca. 5 Min. bei 1 Torr durch das vorgeheizte Rohr destilliert. Die gasförmigen Produkte werden in 30 ml einer auf -78° abgekühlten gesättigten Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Methanol aufgefangen. Anschliessend wird mit gesättigter Bikarbonatlösung versetzt und zweimal mit je 50 ml CS_2 extrahiert. Der CS_2 -Extrakt wird über Pottasche getrocknet und am Vakuum bis auf ungefähr 1 ml eingeengt.

Die in dieser Weise erhaltene konzentrierte Lösung der Pyrolyseprodukte wird NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch analysiert.

4.3.3. Isolierung von 3-Pentensäuremethylester

2,01 g 3,4-Epoxycyclopenten 36 werden innert 30 Min. bei 0,5 Torr durch das auf 600° erhitzte Pyrolyserohr destilliert. Das bei -78° in 11 ml Methanol aufgefangene Pyrolysat wird bei 0° mit 25 ml Pentan versetzt und dreimal mit je 20 ml Wasser ausgewaschen. Nach Entfernen des Pentans über eine 17 cm Vigreux-Kolonnen und Destillation im Kugelrohr bei 90-100°/60 Torr werden 1,55 g einer gelben Flüssigkeit erhalten. Durch präparative Gaschromatographie lässt sich aus diesem Rohprodukt 3-Pentensäuremethylester 39 als Stereoisomerengemisch isolieren: Sdp. 63-64°/43 Torr (Lit. 128,1-128,3°/625 Torr [16]).

IR. (CCl_4) : 1735 ($\nu \text{C=O}$), 1160 ($\nu \text{C-O}$) cm^{-1} .

NMR. (C_6D_6) : 1,37 und 1,46 je d, 3H ($J=6\text{Hz}$) ($\text{CH}_3\text{-CH=}$);
2,80 und 2,87 je d, 2H ($J=6\text{Hz}$) ($=\text{HC-CH}_2\text{-CO}$);
3,26 s, 3H ($\text{CH}_3\text{-O-CO-}$); 5,1-5,7 m, 2H
($-\text{CH=CH-}$).

MS. : m/e 114/21% (M^+), 59/40% ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$),
55/100% ($\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114,2) Ber. C 63,13 H 8,83 %
Gef. C 63,29 H 8,88 %

a) Hydrierung des Estergemisches

Eine Lösung von 545 mg des stereoisomeren Estergemisches in 50 ml absolutem Äther wird über 50 mg PtO_2 bei Normaldruck hydriert. Innert 21 Std. werden 110 ml (49 mmol) Wasserstoff aufgenommen. Vom Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat über eine 17 cm Vigreux-Kolonnen eingengt. Destillation des Rückstandes (550 mg) im Kugelrohr bei 60-65°/43 Torr

liefert 500 mg Valeriansäuremethylester, identifiziert durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material.

4.3.4. Isolierung von 3-Pentensäureanilid

Es werden 3,96 g 3,4-Epoxy-cyclopenten 36 bei 395°/0,3 Torr der Pyrolyse unterworfen. Die gasförmigen Produkte werden in einer Lösung von 16 g Anilin in 80 ml absolutem Aether bei -78° aufgefangen. Die ätherische Lösung wird viermal mit je 100 ml 2N HCl gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Aethers verbleiben 4,74 g eines braunen, zähen Oels, welches an 120 g Kieselgel chromatographiert wird. Mit Benzol/Aether 10 : 1 werden 3,80 g eines farblosen Festkörpers eluiert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Pentan/Aether liefert 3-Pentensäureanilid 41 in Form von weissen Nadeln vom Smp. 64-65,5°.

UV. (C₂H₅OH) : $\lambda_{\max}$ 240 (15600) nm (ϵ).

IR. (CHCl₃) : 3400 und 3320 (ν N-H), 1680 und 1510 (ν C=O) cm⁻¹.

NMR. (CCl₄) : 1,7-1,8 m, 3H (CH₃-CH=); 3,10 und 3,20 je d, 2H (J=6Hz) (=HC-CH₂-CO); 5,5-6,1 m, 2H (-CH=CH-); 7,0-7,9 m, 6H (aromat. H und NH).

C ₁₁ H ₁₃ NO (175,23)	Ber.	C 75,40	H 7,48	N 7,99 %
	Gef.	C 75,18	H 7,42	N 7,97 %

4.3.5. Isolierung von 3-Pentensäurediäthylamid

Die Produkte einer Pyrolyse von 2,06 g Epoxid 36 bei 402°/0,2 Torr werden in 40 g Diäthylamin bei -50° aufgefangen.

Das überschüssige Amin wird weitgehend bei 87°/760 Torr entfernt. Zurück bleiben 2,60 g rotes Öl, das bei der Destillation bei 14 Torr 1,83 g einer bei 117-119° siedende Fraktion liefert.

IR. (Film) : 1640 ($\nu_{\text{C=O}}$) cm^{-1} .

NMR. (CCl_4): 1,12 t verbreitert ($J=7$ Hz), 6H ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$);
1,60-1,85 m, 3H ($\text{CH}_3\text{-CH=}$); 2,82-3,10 m, 2H
($=\text{CH-CH}_2\text{-CO}$); 3,30 q ($J = 7$ Hz) ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$);
5,3-5,8 m, 2H ($-\text{CH=CH-}$).

4.3.6. 3-Pentensäureäthylester

Es werden 210 mg Epoxid 36 bei 560°/0,5 Torr der Pyrolyse unterworfen und die gasförmigen Produkte in 60 ml Äthanol bei -70° aufgefangen. Die äthanolische Lösung wird mit 150 ml Äther versetzt und fünfmal mit je 150 ml Wasser ausgewaschen. Die ätherische Schicht wird über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther über eine 30 cm Vigreuxkolonne entfernt. Destillation des Rückstands (245 mg) im Kugelrohr bei 90-93°/75 Torr liefert 186 mg einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem NMR-Spektrum 3-Pentensäure-äthylester 43 als Stereoisomerengemisch enthält. Die Identifikation des Esters erfolgt durch NMR-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe trans-Ester, dargestellt durch Umsatz von trans-3-Pentensäurechlorid 45 mit Äthanol.

4.3.7. 3,4-Epoxycyclopenten mit BF_3 -Ätherat

Eine Lösung von 535 mg Epoxid 36 in 300 ml absolutem Äther wird bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 5 Tropfen BF_3 -Ätherat in 10 ml absolutem Äther versetzt. Nach 3 Std. wird die ätherische Lösung dreimal mit je 200 ml Was-

ser ausgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Abdampfen des Aethers und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $65-75^\circ/50$ Torr ergibt 165 mg einer gelben Flüssigkeit. Diese enthält nach dem NMR-Spektrum 57 % 3-Cyclopentenon 46, 40 % cis- und 3 % trans-2,4-pentadienal 37a resp. 37b.

4.3.8. Pyrolyse von 4-Methyl-3-pentensäurechlorid 57:
Abfangen der Produkte mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Es werden 250 mg 4-Methyl-3-pentensäurechlorid 57 bei $600^\circ/0,7$ Torr der Pyrolyse unterworfen. Die gasförmigen Produkte werden in 30 ml einer nach Shriner, Fuson und Curtin [57] dargestellten schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol bei -30° aufgefangen. Aus dieser Lösung lassen sich 153 mg eines roten Niederschlags (Smp. $123-130^\circ$) abtrennen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol/Chloroform werden 95 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 4-Methyl-trans-2,4-pentadienal 59b in Form von roten Nadeln erhalten: Smp. $132-133^\circ$ (Lit. Smp. 135° [29]).

UV. (CHCl_3) : λ_{max} 387 (32000), 302 (11800), 266 (15900) nm (ϵ).

NMR. (CD_3SOCD_3) : 1,90 s, 3H ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 5,39 s breit, 2H ($\text{H}_2\text{C=}$); 6,35 d d ($J=15,5$; 9 Hz), 1H ($=\text{CH-CH=CH-}$); 6,85 d ($J=15,5$ Hz), 1H (trans- CH=CH-); 8,37 d ($J=9\text{Hz}$), 1H ($-\text{CH=N-}$); 7,8-8,8 AMX-System, 3H (Dinitrophenyl-H); 11,05 s, 1H ($=\text{N-NH-}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ (276,25)	Ber.	C 52,17	H 4,38	N 20,28 %
	Gef.	C 52,18	H 4,43	N 20,03 %

4.3.9. Pyrolyse von 2-Methyl-trans-3-pentensäurechlorid 60:

Abfangen der Produkte mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin

400 mg 2-Methyl-trans-3-pentensäurechlorid 60 werden bei 0,7 Torr durch das auf 600° geheizte Rohr destilliert. Das Pyrolysats wird bei -30° in einer nach Shriner, Fuson und Curtin [57] vorbereiteten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol aufgefangen. Aus dem sich bildenden Niederschlag (425 mg) werden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol/Chloroform 130 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 2-Methyl-trans-2,4-pentadienal 61b in Form von roten Plättchen erhalten: Smp. 170-172° (Lit. Smp. 176° [30]).

UV. (CHCl₃) : $\lambda_{\max}$ 385 (36300), 298 (13800), 263 (18700) nm (ϵ).

NMR. (CD₃SOCD₃) : 1,98 s, 3H (CH₃-C=); 5,28-5,70 m, 2H (H₂C=); 6,42 d (J=11 Hz), 1H (=CH-); 6,55-7,05 m, 1H (=CH-); 8,28 s, 1H (-CH=N-); 7,8-8,9 AMX-System, 3H (Dinitrophenyl-H); 11,50 s, 1H (=N-NH-).

C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ (276,25)	Ber.	C	52,22	H	4,38	N	20,28 %
	Gef.	C	52,23	H	4,35	N	20,16 %

4.3.10. Darstellung von 5-Methyl-2,4-hexadienal durch Pyrolyse von 5-Methyl-3-hexensäurechlorid

Es werden 784 mg 5-Methyl-trans-3-hexensäurechlorid 63 bei 590°/0,7 Torr der Pyrolyse unterworfen. Die gasförmigen Produkte werden in einer Lösung von 220 ml mit wasserfreiem Natriumacetat gesättigten Methanol bei -78°

aufgefangen. Nach beendeter Pyrolyse wird die methanolische Lösung mit festem Kochsalz versetzt und mit n-Pentan ausgezogen. Der Pentanextrakt wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand (494 mg) liefert nach Destillation im Kugelrohr bei $90-100^\circ/16$ Torr 453 mg gelbes Öl. Dieses enthält nach dem NMR-Spektrum neben 11 % 5-Methyl-3-hexensäuremethylester cis- und trans-5-Methyl-2,4-hexadienal 64a und 64b im Verhältnis 1 : 3.

420 mg dieses Gemisches werden während 3 Std. mit 10 ml 4%iger H_2SO_4 bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird mit festem Kochsalz versetzt und mit n-Pentan extrahiert. Die Pentanschicht wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Pentans und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $90-100^\circ/16$ Torr liefert 390 mg eines gelben Öls, das nach dem NMR-Spektrum neben 15 % 5-Methyl-3-hexensäuremethylester ausschliesslich trans-5-Methyl-2,4-hexadienal 64b enthält.

IR. (Film) : 1625 und 1675 ($\nu_{\text{C=O}}$) cm^{-1} .

NMR. (CCl_4) : 1,92 d ($J = 1,1$ Hz), 6H ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 5,93 d d ($J = 15$ Hz, 7,5 Hz), 1H ($=\text{CH-CHO}$); 6,10 d (breit ($J = 11$ Hz, 1,1 Hz), 1H ($\text{C}_2\text{-C=CH-}$); 7,32 d d ($J = 15$ Hz, 11 Hz), 1H (CH-CH=CH-); 9,45 d ($J = 7,5$ Hz), 1H ($-\text{CH=O}$).

Das daraus wie üblich [57] bereitete 2,4-Dinitrophenylhydrazon (dunkelrote Nadeln) schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester bei $205-206^\circ$ (Lit. Smp. $210-212^\circ$ [32]).

UV. (CHCl_3) : λ_{max} 394 (37400), 306 (17700), 265 (18000) nm (ϵ).

NMR. (CD_3SOCD_3): 1,90 s, 6H ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 6,12 d (breit) ($J = 11$ Hz), 1H ($\text{C}_2\text{-C=CH-}$); 6,33 d d ($J = 15$ Hz, 9 Hz), 1H (-CH=CH-CH=N-); 7,00 d d ($J = 15$ Hz, 11 Hz), 1H (=CH-CH=CH-); 8,37 d, ($J = 9$ Hz), 1H (-CH=N-); 7,8-8,9 AMX-System, 3H (Dinitrophenyl-H-); 11,46 s, 1H (=N-NH-).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (290,28) Ber. C 53,79 H 4,86 N 19,14 %
Gef. C 53,93 H 4,97 N 19,30 %

4.3.11. Darstellung von 2-Methyl-2,4-hexadienal durch Pyrolyse von 2-Methyl-3-hexensäurechlorid

Die Produkte von der Pyrolyse von 2,08 g 2-Methyl-3-hexensäurechlorid 65 bei $587^\circ/0,7$ Torr werden in einer Suspension von 5 g wasserfreiem Natriumacetat in 240 ml CS_2 bei -78° aufgefangen. Die CS_2 -Lösung wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $80\text{-}90^\circ/14$ Torr liefert 1,11 g 2-Methyl-2,4-hexadienal (77 % der Theorie bezogen auf Säurechlorid) als Gemisch des trans,trans- und trans,cis-Isomeren 66a und 66b im Verhältnis 7 : 1.

NMR. (CCl_4): 1,75 s, 3H ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 1,90 d ($J = 6$ Hz), 3H ($\text{CH}_3\text{-CH=}$); 6,0-7,3 m, 3H (-CH=CH-); 9,20 und 9,30 je s, 1H (-CHO).

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird nach Shriner, Fuson und Curtin [57] aus 250 mg Aldehyd dargestellt. Mehrmaliges

Umkristallisieren des Rohprodukts (490 mg) aus Essigester liefert das Derivat des trans,trans-Aldehyds 66a (120 mg) als rote Nadeln vom Smp. 198-200° (Lit. Smp. 153° [34]; 190° [35]).

UV. (CHCl₃) : $\lambda_{\max}$ 410 (38600), 304 (17800), 205 (20500) nm (ϵ).

NMR. (CD₃SOCD₃) : 1,94 d (J = 6 Hz), 3H (CH₃-CH=); 2,06 s, 3H (CH₃-C=); 5,7-6,7 m, 3H (-CH=CH-); 8,32 s, 1H (-CH=N-); 7,9-8,9 AMX-System, 3H (Dinitrophenyl-H); 11,50 s, 1H (=N-NH-).

C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ (290,28)	Ber.	C	53,79	H	4,86	N	19,30 %
	Gef.	C	53,89	H	5,08	N	19,10 %

Tabelle 7:

NMR-Signale der Formylprotonen der $\alpha,\beta\text{-}\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyde (in CS_2) ^{a)}		
	2-cis	2-trans
2,4-Pentadienal <u>37</u>	10,25 d (8Hz)	9,50 d (8Hz)
2-Me-2,4-pentadienal <u>61</u>	10,20 s	9,40 s
3-Me-2,4-pentadienal <u>53</u>	10,05 d (7,5 Hz)	10,00 d (7,5 Hz)
4-Me-2,4-pentadienal <u>59</u>	10,00 d (8 Hz)	9,55 d (8 Hz)
2,4-Hexadienal <u>47</u> (4-cis,	10,10 d (7,5 Hz)	9,54 d (7,5 Hz)
(4-trans,	10,03 d (7,5 Hz)	9,40 d (7,5 Hz)
2-Me-2,4-hexadienal <u>66</u> (4-cis,	10,22 s	9,42 s
(4-trans,	10,17 s	9,33 s
5-Me-2,4-Hexadienal <u>64</u>	10,12 d (7,5 Hz)	9,45 d (7,5 Hz)

a) δ -Werte bezogen auf TMS.

Tabelle 8:

NMR-Signale der Formylprotonen im 2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von $\alpha,\beta\text{-}\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden ^{a)}			
2,4-DNPH-Derivat	2-cis	2-trans	Ref.
2,4-Pentadienal	8,93	8,42	[58]
2,4-Hexadienal	8,95	8,35	[59]
2,4-Heptadienal	8,86		[59]
2,4,6-Heptatrienal		8,42	[24]

a) δ -Werte bezogen auf TMS. Die Signale erscheinen jeweils als Dublett ($J = 7\text{-}8$ Hz).

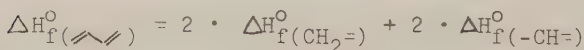
5. Anhang

5.1. Berechnung von ΔG_f^0

Wie auf Seite 40 erwähnt, sind für zahlreiche Verbindungen, vor allem aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, die Werte der freien Energie der Bildung aus den Elementen im Normalzustand (ΔG_f^0 -Werte) in Tabellenwerken wie z.B. jenem von Stull, Westrum und Sinke [37] enthalten. Der ΔG_f^0 -Wert einer nicht tabellierten Verbindung kann nach der Methode der additiven Strukturinkrementen oder nach dem Substitutionsverfahren abgeschätzt werden:

Die Methode der additiven Strukturinkrementen

Nach S.W. Benson [38] setzen sich die Werte der thermochemischen Eigenschaften (Enthalpie, freie Energie nach Gibbs usw.) einer organischen Verbindung aus Strukturinkrementen additiv zusammen. So lässt sich beispielsweise für 1,3-Butadien die Enthalpie der Bildung aus den Elementen im Normalzustand unter Standardbedingungen (ΔH_f^0 -Wert) durch Summation der ΔH_f^0 -Werte für die Strukturelemente $H_2C=$ und $=CH-$ bestimmen:



In den Tabellen von Benson et al. [38] sind die Strukturinkrementen für ΔH_f^0 und S^0 (absolute Entropie) bei 300°K sowie für C_p^0 (Wärmekapazität) bei verschiedenen Temperaturen für eine grosse Zahl von Strukturelementen aufgeführt.

Zur Berechnung des ΔG_f^0 -Wertes einer Verbindung benötigt

man neben der Bildungsenthalpie ΔH_f^O auch ΔS_f^O und ΔC_{pf}^O d.h. die Entropie und die Wärmekapazität bezogen auf die Bildung aus den Elementen im Normalzustand:

$$\Delta S_f^O = S^O(\text{Vbg.}) - S^O(\text{Elemente})$$

$$\Delta C_{pf}^O = C_p^O(\text{Vbg.}) - C_p^O(\text{Elemente})$$

ΔH_f^O und ΔS_f^O für eine beliebige Temperatur (T_2) lassen sich bei bekanntem ΔC_{pf}^O abschätzen gemäss den folgenden Gleichungen:

$$\Delta H_f^O(T_2) = \Delta H_f^O(T_1) + \overline{\Delta C_{pf}^O} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_f^O(T_2) = \Delta S_f^O(T_1) + \overline{\Delta C_{pf}^O} \ln(T_2/T_1)$$

wobei

$$\overline{\Delta C_{pf}^O} = 0,5 \cdot (\Delta C_{pf}^O(T_1) + \Delta C_{pf}^O(T_2))$$

Das Substitutionsverfahren

Das Substitutionsverfahren sei anhand eines praktischen Beispiels, der Bestimmung von ΔH_f^O , S^O , und C_p^O von Acrolein bei 298°K aus den gemessenen Daten für Acetaldehyd, erläutert.

Acrolein unterscheidet sich von Acetaldehyd durch den Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch die $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Gruppierung. Mit Hilfe bekannter thermochemischer Daten für die in der Tabelle 8 (Seite 64) aufgeführten Verbindungspaare lässt

Tabelle 8:

Aenderung von ΔH_f^O , S^O und C_p^O beim Ersatz einer CH_3 - durch eine $H_2C=CH$ -Gruppierung a)				
Verbindungspaar		$\delta \Delta H_f^O$	δS^O	δC_p^O
$CH_3-CH=CH_2$ — $CH_2=CH-CH=CH_2$		+ 21,45	+ 2,82	+ 3,74
$CH_3-CH=CH-CH_3$ — $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$		+ 21,27	+ 5,54	+ 3,71
$(CH_3)_2C=CH_2$ — $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$		+ 22,14	+ 5,27	+ 3,70
CH_3-COOH — $CH_2=CH-COOH$		+ 23,57	+ 7,77	+ 2,69
$CH_3-C\equiv CH$ — $CH_2=CH-C\equiv CH$		+ 28,32	+ 7,47	+ 2,99
Mittel		+ 23,35	+ 5,77	+ 3,36

a) Alle thermochemischen Daten sind dem Tabellenwerk [37] entnommen

sich ein Mittelwert für die Änderung von ΔH_f^O , S^O und C_p^O ($\delta \Delta H_f^O$, usw.) beim Ersatz von CH_3 - durch $H_2C=CH$ - ermitteln.

Unter Verwendung der so bestimmten Korrekturwerte Tabelle 8 und der tabellierten Daten für Acetaldehyd [37] lassen sich nun ΔH_f^O , S^O und C_p^O für Acrolein abschätzen:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^O &= -39,7 + 23,3 \\ &= -16,4 \text{ kcal/Mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S^O &= 63,15 + 5,77 \\ &= 68,92 \text{ cal/}^{\circ}\text{/Mol}\end{aligned}$$

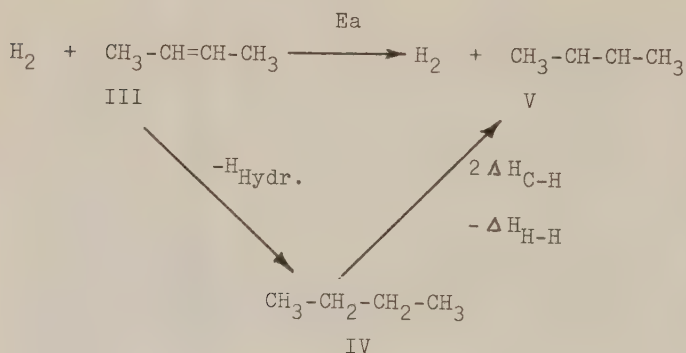
$$\begin{aligned}C_p^O &= 13,06 + 3,36 \\ &= 16,42 \text{ cal/}^{\circ}\text{/Mol}\end{aligned}$$

5.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie für Radikalreaktionen

Die Aktivierungsenergie für die cis,trans-Isomerisierung einer Doppelbindung entspricht der Differenz der Bildungsenthalpie für das Biradikal II minus der Bildungsenthalpie für das Olefin I plus einem Korrekturwert δ , welcher aus der bekannten Aktivierungsenergie einer vergleichbaren Reaktion abgeleitet werden kann.



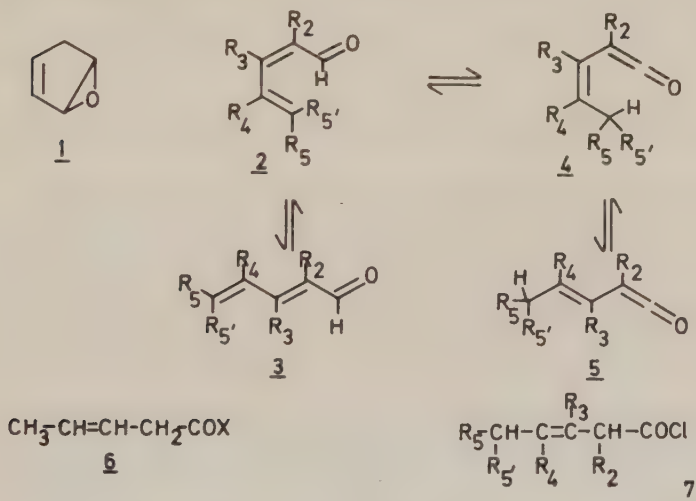
Gemäss dem Schema III-IV-V lässt sich zum Beispiel für die cis,trans-Isomerisierung in 2-Buten die Aktivierungsenergie (E_a) angeben, wenn die Hydrierwärme des Olefins ($H_{\text{Hydr.}}$), die Bindungsdissoziationsenergie des H_2 -Moleküls ΔH_{HH} und die der sekundären C-H-Bindungen in Butan ΔH_{CH} bekannt sind.



$$E_a = -H_{\text{Hydr.}} + 2 \Delta H_{\text{CH}} - \Delta H_{\text{HH}}$$

6. Zusammenfassung

Das bei der Pyrolyse von Epoxycyclopenten 1 in der Gasphase als Primärprodukt sich bildende cis-Pentadienal 2a lagert oberhalb 300° unter intramolekularer [1,5]-Verschiebung des Formyl-H-Atoms in cis-Propenylketen 4a um. Ab 400° steht 4a im Gleichgewicht mit dem trans-Isomeren 5a, während sich das cis,trans-Gleichgewicht zwischen 2a und 3a erst bei 600° einstellt. Die Ketene 4a und 5a, welche im Gleichgewicht neben den Aldehyden 2a und 3a überwiegen, lassen sich durch Addition von Alkoholen und Aminen



	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₅ '
a.	H	H	H	H	H
b.	CH ₃	H	H	H	H
c.	H	CH ₃	H	H	H
d.	H	H	CH ₃	H	H
e.	H	H	H	CH ₃	H
f.	H	H	H	CH ₃	CH ₃
g.	CH ₃	H	H	CH ₃	H

charakterisieren. Hierbei entstehen Derivate der 3-Pentensäure 6. Beim Auffangen des Pyrolysats in CS_2 können die Ketene 4a und 5a auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

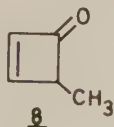
Die methylsubstituierten Pentensäurechloride 7b, 7c, 7d und 7e und die Methyl-pentadienaldehyde 2c, 3c, 3d und 3e wurden der Pyrolyse in der Gasphase unterworfen. In allen Fällen stellt sich bei 600° ein Gleichgewicht ein zwischen den stereoisomeren Vinylketenen 4 und 5 und den dazu isomeren $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden 2 und 3. Wie beim unsubstituierten System überwiegen bei Anwesenheit einer Methylgruppe am C-3 der ungesättigten Kohlenstoffkette die Ketene im Gleichgewicht. Durch eine Methylgruppe am C-2 oder C-5 werden die Aldehyde gegenüber den Ketenen stabilisiert, während bei Methylsubstitution am C-4 Keten und Aldehyd im Gleichgewicht etwa gleich stark vertreten sind.

5-Methyl- und 2-Methyl-2,4-hexadienal 3f und 3g werden durch Pyrolyse von 5- bzw. 2-Methylhexensäurechlorid 7f bzw. 7g im präparativen Masstab hergestellt. Dadurch wird gezeigt, dass die Gasphasenpyrolyse geeignet substituierter β,γ -ungesättigter Säurechloride eine praktische Methode zur Herstellung $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Aldehyde darstellt.

Die freie Bildungswärme (ΔG_f°) für Pentadienal 3a und Propenylketen 5a wird aufgrund tabellierter thermochemischer Daten abgeschätzt. Hierbei ergibt sich, dass die experimentell gefundene Gleichgewichtslage durch eine Ueberschlagsrechnung richtig wiedergegeben wird.

Die aus dem Experiment geschätzte Aktivierungsenergie für die cis,trans-Isomerisierung von Pentadienal 2a $\rightleftharpoons$ 3a und von Propenylketen 4a $\rightleftharpoons$ 5a wird verglichen mit den aus thermochemischen Daten für einen biradikalischen Reaktionsverlauf ermittelten Werten. Hierbei zeigt sich, dass zwar

der Aldehyd nicht aber das Keten über einen biradikalischen Uebergangszustand isomerisiert. Für die Reaktion des Ketens wird ein Verlauf über das valenzisomere Cyclobutenon 8 vorgeschlagen.



7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [2] a) W.R. Roth, Chimia 20, 229 (1966).
b) H.J. Hansen und H. Schmid, Chimia 24, 89 (1970).
- [3] W.R. Roth, J. Koenig und K. Stein, Chem. Ber. 103, 426 (1970).
- [4] P. Schiess und Chr. Suter, Chimia 22, 483 (1968);
Helv. Chim. Acta 54, 2636 (1971).
- [5] H. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. 1969, 105.
- [6] H. Frey und B. Pope, J. Chem. Soc. A 1966, 1701.
- [7] K.J. Crowley, Proc. Chem. Soc. 1964, 17.
- [8] L. Skattebøl, Tetrahedron 25, 4933 (1969).
- [9] a) H. Heimgartner, J. Zsindely, H.J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 53, 1212 (1970).
b) J. Zsindely und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 51, 1510 (1968).
c) H.J. Hansen und H. Schmid, Chimia 23, 191 (1969).
d) R. Hug, H.J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 55, 10 (1972).
- [10] H. Frey und D. Lister, J. Chem. Soc. A 1967, 26.
- [11] A. Amano und M. Uchiyama, J. Phys. Chem. 69, 1278 (1965).
- [12] W.H. Pirkle, H. Seto, W. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6984 (1970).
- [13] P. Schiess und M. Wisson, Tetrahedron Letters 1971, 2389.
- [14] R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 863 (1969).
- [15] R. Schiess und H.L. Chia, Helv. Chim. Acta 53, 485 (1970).

- [16] H. Goering, S. Cristol und K. Dittmer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3315 (1948).
- [17] a) J. Griffiths und H. Hart, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3297 (1968).
b) L. Barber, O.L. Chapman und J.D. Lassila, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5933 (1968).
c) F. Halverson und V.Z. Williams, J. Chem. Phys. 15, 552 (1947).
- [18] O.L. Chapmann, M. Kane, J.D. Lassila, R.L. Loesch und H.E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6856 (1969).
- [19] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis und U. Krüger, Angew. Chem. 82, 221 (1970).
- [20] NMR-Spectra Catalogue, Varian Assoc. 1963.
- [21] D.J. Cram and G.S. Hammond, "Organic Chemistry", McGraw-Hill Inc., New York, London, Toronto 1964 S. 303
- [22] J. Reilly, G. Krow und K. Ramey, J. Org. Chem. 37, 2364 (1972).
- [23] D. Rosenberg und W. Drenth, Tetrahedron 27, 3893 (1971)
- [24] M. Wisson, Dissertation Basel 1971.
- [25] D. Borrmann in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Band VII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- [26] P. Schiess und P. Fünfschilling, Tetrahedron Letters 1972, 5191.
- [27] J.E. Baldwin, Can. J. Chem. 44, 2051 (1966).
- [28] H.A. Selling, J. Rompes, P. Montijn, S. Hoff, J. Van Boom, L. Brandsma und J. Arens, Rec. 88, 119 (1969).
- [29] M. Julia, G. LeThuillier, Bull. Soc. Chim. France 1966, 717.

- [30] R. Fusco, S. Rossi und S. Maiorana, Gazz. Chim. Ital. 95, 1237 (1965).
- [31] S. Boxer und R. Linstead, J. Chem. Soc. 1931, 740.
- [32] E. Kosower und T. Sorensen, J. Org. Chem. 28, 692 (1963).
- [33] G.B. Payne, J. Org. Chem. 24, 1830 (1959).
- [34] J. Ficini und H. Normant, Bull. Soc. Chim. France 1964, 1294.
- [35] P. Caubere, Bull. Soc. Chim. France 1964, 144.
- [36] J.D. Roberts und M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry"; W.A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1965, S. 276.
- [37] D.R. Stull, E.F. Westrum und G. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", J. Wiley and Sons, New York, N.Y. (1969).
- [38] S.W. Benson, F.R. Cruickhank, D. Golden, G. Haugen, H. O'Neal, A. Rogers, R. Shaw und R. Walsch, Chem. Rev. 1969, 279.
- [39] C.B. Moore und G.C. Pimentel, J. Chem. Phys. 38, 2816 (1963).
- [40] M. Dolliver, T. Gresham, G. Kistiakowsky, E.A. Smith und W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 60, 440 (1938).
- [41] S.W. Benson, K. Egger und D. Golden, J. Amer. Chem. Soc. 87, 468 (1965).
- [42] P. van der Burg, Dissertation Leiden 1970.
- [43] J.B. Sieja, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2481 (1971).
- [44] E.F. Jenny und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2005 (1956).

- [45] M. Korach, D. Nielsen und W. Rideout, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4328 (1960).
- [46] G. Woods und H. Sanders, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2484 (1946).
- [47] J. Lane, J. Fentress und L. Sherwood, J. Amer. Chem. Soc. 66, 545 (1944).
- [48] K. von Auwers, Ann. 432, 69 (1923).
- [49] H.M. Hess und H.C. Brown, J. Org. Chem. 32, 4138 (1967).
- [50] E. Pippen und M. Nonaka, J. Org. Chem. 23, 1582 (1958).
- [51] A. Goldberg und R. Linstead, J. Chem. Soc. 1928, 2343.
- [52] E.E. Boehm und M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 1963, 2541.
- [53] J. Supniewski, B. Mielowski und H. Kosinka, Bull. acad. polon. sci., Ser. sci. biol. 9, 87 (1961): C.A. 55, 19769h (1961).
- [54] G. Kon und R. Linstead, J. Chem. Soc. 1927, 623.
- [55] E. Caspi und K. Varma, J. Org. Chem. 33, 2181 (1968).
- [56] K. von Auwers, Ann. 432, 80 (1923).
- [57] R. Shriner, R. Fuson und D. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", J. Wiley and Sons Inc., New York, N.Y. 1964, S. 253.
- [58] H.L. Chia, Dissertation Basel 1969.
- [59] E.B. Sendi, Dissertation Basel 1973.

8. Curriculum Vitae

Am 1. März 1944 wurde ich, Paul Andrew Radimerski, als Sohn des kaufm. Angestellten Carl, Bürger von Zürich, und seiner Ehefrau Mary, geb. Waclawska, in Toronto, Kanada, geboren. Ich besuchte die Primarschule in Toronto und die Mittelschule in Montreal, Kanada, wo ich 1960 die Prüfungen für die kanadische Maturität bestand.

Anschliessend arbeitete ich in Montreal als kaufmännischer Angestellter.

Im Herbst 1962 kam ich in die Schweiz und setzte meine Ausbildung am Institut Athenaeum in Basel fort. Im Herbst 1964 bestand ich die Prüfungen für die eidgenössische Maturität, Typus C, in Basel.

Im Wintersemester 1964 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Studium der Chemie. Das erste Vordiplom (anorganische Chemie, organische Chemie, Mathematik) wurde mir im Oktober 1966, das zweite Vordiplom (Physik, Physiologie) im Oktober 1968 erteilt. Das Diplom erhielt ich im Mai 1969 auf Grund von Prüfungen in anorganischer Chemie, organischer Chemie und physikalischer Chemie.

Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn PD Dr. P. Schiess mit der vorliegenden Dissertation.

Im Dezember 1969 verheiratete ich mich mit Slavica Cejkova.

Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

H. Balli, M. Brenner, R. Conzelmann, H. Erlenmeyer, S.
Fallab, C. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, T. Kaden,
H. Kuhn, M. Monnier, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel,
C. Tamm, M. Thürkauf und R. Zürcher.

